



**Daniel Batista Cardoso**

Licenciado em Ciências de Engenharia Civil

## **Argamassas de cais e metacaulino sujeitas a diferentes condições de cura: evolução das características e dos compostos mineralógicos formados com a idade**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Civil – Perfil Construção

Orientador: António Manuel dos Santos Silva, Investigador Auxiliar,  
Laboratório Nacional de Engenharia Civil

Coorientador: Maria Paulina Santos Forte de Faria Rodrigues, Professora  
Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade  
Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Professor Doutor Fernando Manuel Anjos Henriques

Arguente: Professora Doutora Ana Cristina Borges de Azevedo

Vogal: Professora Doutora Maria Paulina Faria Rodrigues

Vogal: Doutor António Manuel dos Santos Silva



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Novembro 2013**





**Daniel Batista Cardoso**

Licenciado em Ciências de Engenharia Civil

**Argamassas de cais e metacaulino sujeitas a diferentes condições de cura: evolução das características e dos compostos mineralógicos formados com a idade**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Civil – Perfil Construção

Orientador: António Manuel dos Santos Silva, Investigador Auxiliar,  
Laboratório Nacional de Engenharia Civil

Coorientador: Maria Paulina Santos Forte de Faria Rodrigues, Professora  
Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade  
Nova de Lisboa

Júri:

Presidente:	Professor Doutor Fernando Manuel Anjos Henriques
Arguente:	Professora Doutora Ana Cristina Borges de Azevedo
Vogal:	Professora Doutora Maria Paulina Faria Rodrigues
Vogal:	Doutor António Manuel dos Santos Silva



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Novembro 2013**





“Copyright” Daniel Batista Cardoso, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



*Tudo quanto te vier à mão para fazer,  
fá-lo com as forças que tens;  
porque no Seol, lugar para onde tu vais,  
não há obra, nem projeto, nem conhecimento,  
nem sabedoria alguma.*

**Eclesiastes 9:10**

*Em memória do meu avô Chico*



## **Agradecimentos**

Após um ano de investigação no LNEC reconheço que o trabalho apresentado nesta dissertação apenas foi possível com a ajuda de várias pessoas que me acompanharam e me apoiaram, às quais expresso o meu agradecimento.

Em julho de 2012 reuni-me pela primeira vez com o meu orientador científico Doutor António Santos Silva que me colocou a par dos trabalhos desenvolvidos até à data. Fiquei impressionado com a ideia de ter que realizar uma caracterização mineralógica e eventualmente química das argamassas de cal e metacaulino. Tive inclusivamente algumas dúvidas, mas a vida é feita de desafios e as sugestões do meu orientador, de poder adquirir conhecimentos de química e interligá-los com a engenharia civil, foram fundamentais para aceitar o tema.

Assim, pretendo em primeiro lugar agradecer ao meu orientador científico Doutor António Santos Silva pela sua disponibilidade durante a elaboração da presente dissertação, pelo conhecimento transmitido e pela simpatia demonstrada. A sua exigência, rigor e conhecimento, bem como a liberdade que me deu para desenvolver mais trabalhos, tornaram o trabalho realizado numa experiência bastante enriquecedora.

Quero agradecer à Professora Doutora Paulina Faria, coorientadora científica, também pela sugestão do tema e da sua total disponibilidade sempre demonstrada. Desejo que se mantenha como sempre tem sido, constantemente entusiasmada em relação às campanhas experimentais, agradecendo o acompanhamento incansável tanto como professora como orientadora a todos os seus alunos e orientandos. Sem esquecer todas as revisões e sugestões dos textos e conteúdos realizados pelos meus orientadores, tarefas que sem eles não teriam sido possíveis.

Ao anterior bolseiro do projeto METACAL André Gameiro, pela dedicação e amizade demonstrada ao longo do ano de 2012, empenho no acompanhamento e colaboração na fase experimental. Como o trabalho não é tudo na vida agradeço também pelos serões em que muitas guitarradas foram tocadas.

Ao atual bolseiro, do projeto METACAL, e colega de faculdade Eng.º João Grilo pela dedicação e disponibilidade demonstradas ao longo deste ano, com quem tive a oportunidade de trabalhar em conjunto na análise de resultados obtidos e na escrita de artigos. Quero também agradecer por todo o material disponibilizado em formato digital e presente nesta dissertação dos ensaios realizados nos laboratórios da FCT-UNL.

Ao bolseiro, do projeto LIMECONTECH, Giovanni Borsoi pela sua simpatia bem como opiniões, sugestões e conhecimento partilhado durante a minha estadia no LNEC.

Ao LNEC pelo seu acolhimento e pela oportunidade de realizar este trabalho no NMM, aos técnicos do NMM (LNEC) por tão bem me terem acolhido e aos restantes funcionários. Agradeço também à Paula Menezes pela sua disponibilidade e ajuda na realização de alguns ensaios de caracterização mineralógica e térmica.

Aos meus colegas de faculdade Eng.º André Bandeira pela disponibilização de dados em formato digital dos ensaios realizados na FCT-UNL e que constam nesta dissertação e em particular à Naila Jamú e Inês Dias pelos momentos de estudo, trabalho e convívio com quem passei bons momentos ao longo destes anos.

Ao Carlos e à Mitó por todo o apoio, amizade e constante preocupação demonstrados ao longo destes últimos anos, com quem passei bons momentos e aprendi a ver a vida de uma outra forma.

À minha namorada e futura engenheira, Margarida Matos, pela sua amizade, tolerância e respeito ao longo de todo este tempo. Aprendemos a trabalhar em conjunto desde o dia em que nos conhecemos tendo passado momentos inesquecíveis dentro e fora da faculdade. Como ela diria, juntos fizemos com que este percurso fosse ainda mais empolgante.

Por fim, e mais importante, aos meus pais Céu e José quero agradecer todo o apoio prestado, pela coragem transmitida, confiança, paciência e compreensão e acima de tudo, pelos conhecimentos e conselhos de uma vida inteira. Reconheço que o que sou é fruto da educação e dos valores que sempre me transmitiram e que ajudaram a definir a minha personalidade.

## Resumo

O presente trabalho decorre da importância crescente que o conhecimento das características físicas, químicas e mecânicas, bem como o contexto da aplicação das argamassas de cais, tem vindo a assumir em processos de reabilitação e conservação.

O endurecimento das argamassas de cal aérea dá-se pela reação de carbonatação, enquanto nas argamassas de cal compostas por silicatos de cálcio (nomeadamente com cal aérea e pozolanas ou com cal hidráulica natural) as reações responsáveis pelo endurecimento são a carbonatação e a hidratação. O estudo dos processos de endurecimento, dos compostos formados resultantes destas reações e da estrutura porosa das argamassas é essencial para a avaliação do comportamento das argamassas e da durabilidade das alvenarias.

A dissertação apresenta a caracterização de argamassas de cal aérea hidratada em pó (CL90) e de cal hidráulica natural (NHL 3,5). É avaliada a influência da substituição parcial de ligante por metacaulino, utilizado em diferentes percentagens de substituição, e de diferentes curas (húmida, standard e marítima). A evolução das características foi analisada aos 28, 90 e 180 dias de idade, para ter também em conta a evolução com a idade. No caso das argamassas de cal aérea avalia-se ainda as características correspondentes a três traços distintos.

A incorporação de metacaulino conferiu maiores resistências mecânicas em ambos os ligantes, tendo a cura húmida sido a que revelou os melhores resultados a nível da reação pozolânica, ocorrendo principalmente esta a idades jovens (28 dias). A cura em ambiente natural (marítimo) apresentou resultados satisfatórios, revelando-se viável a aplicação destas argamassas neste tipo de ambiente.

As argamassas de CL90 são mais porosas que as de NHL 3,5. Este facto resultou em comportamentos diferenciados em termos de resistência aos sais e à água.

**Termos chave:** cal aérea hidratada, cal hidráulica natural, metacaulino, argamassa, condições de cura, reações de endurecimento





## Abstract

The present work derives from the increasing importance of the knowledge of physical, chemical and mechanical properties, as well as the context assumed by the application of lime mortars in rehabilitation, conservation and restoration processes.

Air lime mortars harden as a result of carbonation reaction, while lime-based mortars composed of calcium silicate binders (namely air lime and pozzolan or natural hydraulic lime) harden as a result of a combined reaction of hydration and carbonation. Understanding the hardening reactions, the compounds that are formed in this reactions and the pore structure is essential while assessing how they affect the performance of those mortars and the durability of masonry.

This thesis presents the characterization and comparison of hydrate air lime (CL90) and natural hydraulic lime (NHL 3,5) mortars. It evaluates the influence of partial replacement of the binder by metakaolin, used in different percentual replacements, and different curing conditions (humid, standard and maritime). The evolution of the characteristics was analyzed at 28, 90 and 180 days, to take into account also the evolution with age. Regarding air lime mortars three different ratios are also evaluated.

The addition of metakaolin led to higher mechanical strengths in both binders, and humid curing revealed the best results in terms of pozzolanic reaction, occurring mainly at young ages (28 days). Curing in a natural environment (maritime) showed satisfactory results revealing its feasibility in those environments.

CL90 mortars are more porous than those of NHL 3,5. This resulted in different behavior in terms of salt and water resistance.

**Key-words:** hydrated air lime, natural hydraulic lime, metakaolin, mortar, curing condition, hardening reactions



## PUBLICAÇÕES

### ***Congressos Internacionais***

**CARDOSO, D.; GAMEIRO, A.; SANTOS SILVA, A.; FARIA, P.; VIEIRA, R.; VEIGA, R.; VELOSA, A. (2013)** *Influence of curing conditions in air lime-metakaolin blended mortars – A mineralogical and mechanical study*. In HMC13, 11-14 Setembro, Glasgow, Escócia (CD).



# ÍNDICE DE TEXTO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Enquadramento do tema.....	1
1.2 Objetivos .....	2
1.3 Organização da dissertação .....	3
<b>2 MATÉRIAS-PRIMAS DE ARGAMASSAS COM BASE EM CAIS.....</b>	<b>5</b>
2.1 Generalidades .....	5
2.2 Ligantes para argamassas .....	6
2.2.1 Cal aérea .....	7
2.2.2 Cal com pozolanas.....	9
2.2.3 Cal hidráulica.....	10
2.3 Agregados – areias .....	12
2.4 Materiais pozolânicos.....	14
2.4.1 Metacaulino .....	15
<b>3 PROCESSOS DE ENDURECIMENTO, MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E ESPECIFICAÇÕES DAS ARGAMASSAS .....</b>	<b>17</b>
3.1 Reação pozolânica.....	17
3.1.1 Mecanismo da reação .....	17
3.1.2 Compostos formados .....	18
3.2 Reação de hidratação.....	19
3.2.1 Mecanismo da reação e compostos formados.....	19
3.2.2 Condicionantes da reação .....	20
3.3 Reação de carbonatação .....	20
3.3.1 Mecanismo da reação .....	21
3.3.2 Estrutura porosa das argamassas de cal .....	22
3.3.3 Difusão do CO <sub>2</sub> nas argamassas de cal .....	23
3.4 Técnicas de análise da composição das argamassas.....	24
3.4.1 Difração de raios X.....	25
3.4.2 Análise térmica .....	27
3.5 Argamassas de substituição e suas especificações .....	30
<b>4 PLANO DA CAMPANHA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>33</b>
4.1 Introdução à campanha experimental desenvolvida.....	33
4.2 Descrição das fases experimentais envolvidas .....	34
4.2.1 Produção de argamassas .....	34
4.2.2 Execução dos provetes.....	34
4.2.3 Condições de cura.....	34
4.2.4 Planeamento dos ensaios .....	34
4.3 Identificação dos provetes .....	36

<b>5</b>	<b>FABRICO DE ARGAMASSAS E PROVETES.....</b>	<b>39</b>
5.1	Caracterização das matérias-primas utilizadas.....	39
5.1.1	Cal hidráulica Natural.....	39
5.1.2	Cal aérea.....	41
5.1.3	Metacaulino.....	42
5.1.4	Agregado.....	45
5.2	Preparação de argamassas.....	49
5.2.1	Amassaduras.....	49
5.2.2	Consistência por espalhamento.....	50
5.3	Execução de provetes.....	51
5.4	Condições de cura.....	52
5.4.1	Cura Standard.....	52
5.4.2	Cura Húmida.....	53
5.4.3	Cura Marítima.....	53
<b>6</b>	<b>PROCEDIMENTOS DE ENSAIOS REALIZADOS NAS ARGAMASSAS.....</b>	<b>55</b>
6.1	Determinação do módulo de elasticidade dinâmico.....	55
6.2	Resistência à tração por flexão.....	57
6.3	Resistência à compressão.....	58
6.4	Absorção de água por capilaridade.....	59
6.5	Secagem.....	60
6.6	Porosidade aberta e massa volúmica aparente.....	62
6.7	Resistência aos sulfatos.....	64
6.8	Porosimetria de mercúrio.....	66
6.9	Caracterização mineralógica e térmica.....	68
6.9.1	Procedimento de ensaio da preparação de amostras.....	68
6.9.2	Análise por difração de raios X.....	71
6.9.3	Análise termogravimétrica e térmica diferencial.....	72
<b>7</b>	<b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS.....</b>	<b>75</b>
7.1	Generalidades.....	75
7.2	Resultados de caracterização de argamassas no estado fresco.....	75
7.2.1	Consistência por espalhamento.....	75
7.3	Resultados de caracterização das argamassas endurecidas.....	76
7.3.1	Módulo de elasticidade dinâmico.....	77
7.3.2	Resistência à tração por flexão.....	79
7.3.3	Resistência à compressão.....	81
7.3.4	Absorção de água por capilaridade.....	83
7.3.5	Secagem.....	87
7.3.6	Porosidade aberta e massa volúmica aparente.....	89
7.3.7	Resistência aos sulfatos.....	91

7.3.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio .....	96
7.4 Resultados de composição mineralógica.....	100
7.4.1 Análise por difração de raios X .....	100
7.4.2 Análises termogravimétrica e térmica diferencial .....	110
7.5 Discussão e apreciação global dos resultados .....	124
7.5.1 Influência do tipo de ligante nas argamassas.....	124
7.5.2 Compostos formados e a sua influência nas características mecânicas .....	127
7.5.3 Reação pozolânica vs. Reação de carbonatação .....	129
7.5.4 Influência da estrutura porosa nas características mecânicas .....	131
7.5.5 Uso das argamassas estudadas em edifícios .....	131
<b>8 CONCLUSÕES .....</b>	<b>137</b>
8.1 Conclusões gerais .....	137
8.2 Trabalhos futuros.....	139
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>141</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>149</b>
Anexo I – Fichas técnicas .....	150
Anexo II – Dados climáticos.....	155
Anexo III – Resultados numéricos dos ensaios realizados.....	159
Anexo IV – Artigo apresentado no HMC13 .....	173





## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Monumentos de cal com pozolanas .....	9
Figura 3.1 – Representação esquemática de algumas das técnicas de análise da composição de argamassas antigas .....	25
Figura 3.2 – Curva TG característica de uma reação de passo único .....	27
Figura 3.3 – Comparação entre as curvas de perda de massa integral a) e respectiva derivada b) .....	28
Figura 3.4 – Curva típica ATD.....	29
Figura 4.1 – Esquema da sequência de utilização dos provetes na campanha de caracterização experimental .....	35
Figura 5.1 – Ligantes utilizados .....	39
Figura 5.2 – Difratoograma e curvas dTG-ATD da cal NHL .....	40
Figura 5.3 – Difratoograma e curvas dTG-ATD da cal aérea CL90 .....	41
Figura 5.4 – Metacaulino.....	42
Figura 5.5 – Difratoograma e curvas dTG-ATD do metacaulino.....	43
Figura 5.6 – Ensaio de Chapelle modificado.....	44
Figura 5.7 – Ensaio de Chapelle modificado.....	44
Figura 5.8 – Areias areipor .....	45
Figura 5.9 – Difratoograma da mistura de areias .....	46
Figura 5.10 – Curvas granulométricas de cada areia e da mistura de areias .....	47
Figura 5.11 – Determinação da baridade.....	49
Figura 5.12 – Etapas da produção de argamassas: .....	50
Figura 5.13 – Ensaio de consistência por espalhamento .....	51
Figura 5.14 – Fases da execução de provetes:.....	51
Figura 5.15 – Câmaras de cura.....	53
Figura 5.16 – Estação experimental do LNEC.....	54
Figura 6.1 – Equipamento <i>ZEUS Resonance Meter</i> para medida do módulo de elasticidade.....	55
Figura 6.2: Ensaio de resistência à tração por flexão .....	57
Figura 6.3 – Ensaio de resistência à compressão .....	58
Figura 6.4 – Ensaio de absorção capilar .....	59
Figura 6.5 – Curva de absorção de água, valor assintótico e coeficiente de capilaridade.....	60
Figura 6.6 – Ensaio de secagem .....	61
Figura 6.7 – Curva de secagem com o teor em água em função do tempo .....	62
Figura 6.8 – Ensaio de porosidade aberta.....	63
Figura 6.9 – Pesagens: a) hidrostática; b) saturada .....	64
Figura 6.10 – Ensaio de resistência aos sulfatos .....	65
Figura 6.11 – Porosímetro MICROMERITICS AutoPore IV .....	66
Figura 6.12 – Ensaio de porosidade por intrusão de mercúrio .....	67
Figura 6.13 – Material utilizado para: a) preparação de amostras; b) armazenamento de amostras .....	69
Figura 6.14 – Preparação de amostras: 1) para obtenção de “amostra global”; .....	69
Figura 6.15 – Preparação das amostras para DRX e ATG/ATD.....	70
Figura 6.16 – Ensaio DRX .....	71
Figura 6.17 – Montagem da amostra para DRX.....	72
Figura 6.18 – Material e equipamento.....	73
Figura 6.19 – Colocação: a) da amostra global no cadinho; b) do cadinho na termobalança .....	74
Figura 7.1 – Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias .....	78
Figura 7.2 – Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias.....	78
Figura 7.3 – Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 nas curas standard e marítima aos 28 e 90 dias .....	78
Figura 7.4 – Resistência à tração das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias .....	80
Figura 7.5 – Resistência à tração das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias .....	80

Figura 7.6 – Resistência à tração das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 nas curas standard e marítima aos 28, 90 e 180 dias.....	80
Figura 7.7 – Resistência à compressão das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias .....	82
Figura 7.8 – Resistência à compressão das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias.....	82
Figura 7.9 – Resistência à compressão das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 nas curas standard e marítima aos 28, 90 e 180 dias .....	82
Figura 7.10 – Coeficiente de capilaridade das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias.....	85
Figura 7.11 – Valor assíntótico das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias .....	85
Figura 7.12 – Coeficiente de capilaridade das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias.....	85
Figura 7.13 – Valor assíntótico das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias .....	86
Figura 7.14 – Taxa de secagem das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias .....	88
Figura 7.15 – Índice de secagem das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias .....	88
Figura 7.16 – Taxa de secagem das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 90 e 180 dias .....	88
Figura 7.17 – Índice de secagem das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 90 e 180 dias .....	89
Figura 7.18 – Porosidade aberta das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias .....	90
Figura 7.19 – Massa volúmica aparente das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias .....	90
Figura 7.20 – Porosidade aberta das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias .....	90
Figura 7.21 – Massa volúmica aparente das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 180 dias .....	91
Figura 7.22 – Resistência aos sulfatos das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28 dias .....	92
Figura 7.23 – Resistência aos sulfatos das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 90 dias .....	92
Figura 7.24 – Padrão de rotura .....	93
Figura 7.25 – Resistência aos sulfatos das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28 dias.....	94
Figura 7.26 – Resistência aos sulfatos das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 90 dias .....	94
Figura 7.27 – Resistência aos sulfatos das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 180 dias .....	94
Figura 7.28 – Aspeto dos provetes da argamassa de traço ponderal 1:4 com 30% Mk .....	95
Figura 7.29 – Porosimetria de mercúrio das argamassas de NHL ao traço em massa 1:5 sem metacaulino aos 28, 90 e 180 dias .....	96
Figura 7.30 – Porosimetria de mercúrio das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 com 10% de metacaulino aos 28, 90 e 180 dias .....	97
Figura 7.31 – Porosimetria de mercúrio das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 com 20% de metacaulino aos 28, 90 e 180 dias .....	98
Figura 7.32 – Porosimetria de mercúrio das argamassas CL ao traço em massa 1:4, 1:8 e 1:12 aos 180 dias na cura húmida.....	99
Figura 7.33 – Difratogramas das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 na cura marítima aos 28, 90 e 180 dias.....	103

Figura 7.34 – Difractogramas das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias.....	103
Figura 7.35 – Difractogramas das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 na cura standard aos 28, 90 e 180 dias.....	103
Figura 7.36 – Difractogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:4 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias.....	106
Figura 7.37 – Difractogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:8 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias.....	106
Figura 7.38 – Difractogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias.....	106
Figura 7.39 – Difractogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:8 na cura standard aos 28, 90 e 180 dias.....	107
Figura 7.40 – Difractogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:12 na cura standard aos 28, 90 e 180 dias.....	107
Figura 7.41 – Difractogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:8 na cura marítima aos 28, 90 e 180 dias.....	107
Figura 7.42 – Difractogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:12 na cura marítima aos 28, 90 e 180 dias.....	108
Figura 7.43 – Curvas ATD e dTG das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 aos 28, 90 e 180 dias em cura:.....	111
Figura 7.44 – Consumo de portlandite na reação de carbonatação nas argamassas NHL em cura M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias e ao traço em massa 1:5.....	118
Figura 7.45 – Consumo de portlandite na reação pozolânica em argamassas NHL em cura M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias e ao traço em massa 1:5.....	119
Figura 7.46 – Portlandite livre nas argamassas NHL em cura M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias e ao traço em massa 1:5.....	119
Figura 7.47 – Portlandite produzida na reação de hidratação nas argamassas NHL em cura M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias e ao traço em massa 1:5.....	119
Figura 7.48 – Curvas ATD e dTG das argamassas CL na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:4 (a), 1:8 (b) e 1:12 (c). ....	120
Figura 7.49 – Curvas ATD e dTG das argamassas CL na cura marítima aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:8 (a) e 1:12 (b). ....	121
Figura 7.50 – Curvas ATD e dTG das argamassas CL na cura standard aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:8 (a) e 1:12 (b). ....	121
Figura 7.51 – Consumo de portlandite na reação de carbonatação das argamassas CL em cura húmida aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:4, 1:8 e 1:12.....	122
Figura 7.52 – Consumo de portlandite na reação pozolânica das argamassas CL na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:4, 1:8 e 1:12.....	122
Figura 7.53 – Teor relativo de portlandite livre das argamassas CL na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:4, 1:8 e 1:12.....	123
Figura 7.54 – Consumo de portlandite na reação de carbonatação das argamassas CL nas curas standard e marítima aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:8 e 1:12.....	123
Figura 7.55 – Consumo de portlandite na reação pozolânica das argamassas CL nas curas standard e marítima aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:8 e 1:12.....	123
Figura 7.56 – Teor relativo de portlandite livre das argamassas CL nas curas standard e marítima aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:8 e 1:12.....	124
Figura 7.57 – Consumo de portlandite nas argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St aos 28, 90 e 180 dias.....	129
Figura 7.58 – Consumo de portlandite nas argamassas CL aos traços em massa 1:4, 1:8 e 1:12, nas curas H, St e M e aos 28, 90 e 180 dias.....	130
Figura 7.59 – Características de classificação de argamassas para rebocos e refechamento de juntas segundo Veiga (2007).....	132
Figura 7.60 - Características de classificação das argamassas para rebocos segundo a NP EN 998-1.....	133



## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 3.1 – Requisitos estabelecidos para as características, aos 90 dias, das argamassas de revestimento para edifícios antigos .....	31
Quadro 4.1 – Identificação dos provetes e ensaios de ATG e DRX realizados .....	37
Quadro 5.1 – Identificação dos compostos cristalinos na cal NHL.....	40
Quadro 5.2 – Composição química da cal aérea (% em massa).....	41
Quadro 5.3 – Composição química do metacaulino (% em massa) .....	42
Quadro 5.4 – Valores obtidos no ensaio de Chappelle modificado com o metacaulino ARGICAL M-1200S.....	45
Quadro 5.5 – Série de peneiros utilizados no ensaio de determinação da análise granulométrica.....	46
Quadro 5.6 – Massa volúmica da água em função da temperatura .....	48
Quadro 5.7 – Valores de baridade dos constituintes .....	49
Quadro 7.1 – Traços ponderais e volumétricos, razão água/ligante e valores de espalhamento das argamassas.....	76
Quadro 7.2 – Identificação dos compostos cristalinos e notação empregue nos difratogramas das amostras.....	101
Quadro 7.3 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 na cura marítima aos 28, 90 e 180 dias .....	104
Quadro 7.4 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias.....	104
Quadro 7.5 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 na cura standard aos 28, 90 e 180 dias .....	104
Quadro 7.6 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:4, cura H aos 28, 90 e 180 dias.....	108
Quadro 7.7 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:8, cura H aos 28, 90 e 180 dias.....	108
Quadro 7.8 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:12, cura H aos 28, 90 e 180 dias.....	109
Quadro 7.9 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:8, cura St aos 28, 90 e 180 dias.....	109
Quadro 7.10 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:12, cura St aos 28, 90 e 180 dias.....	109
Quadro 7.11 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:8, cura M aos 28, 90 e 180 dias.....	110
Quadro 7.12 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:12, cura M aos 28, 90 e 180 dias.....	110
Quadro 7.13 – Classificação das propriedades das argamassas de reboco endurecidas.....	133
Quadro 7.14 – Características das argamassas para rebocos e refechamento de juntas .....	135



# LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

## Materiais

- APAS 12 – Areia de granulometria grossa
- APAS 20 – Areia de granulometria intermédia
- APAS 30 – Areia de granulometria fina
- CL – Cal aérea hidratada em pó H100 produzida pela Lusical
- NHL – Cal hidráulica natural NHL3,5 produzida em Janeiro de 2012 pela Secil Martingança
- Mk – Metacaulino Argical M 1200 S produzido pela Imerys
- S – Mistura de areias no traço volumétrico de 1:1,5:1,5 de APAS12, APAS20 e APAS30

## Condições de Cura

- H – Cura húmida, em ambiente controlado de humidade relativa  $90\pm 5\%$  e temperatura  $21\pm 3^{\circ}\text{C}$
- M – Cura marítima, em ambiente natural junto ao mar (Cabo Raso)
- St – Cura de referência, em ambiente controlado de humidade relativa  $65\pm 5\%$  e temperatura  $20\pm 3^{\circ}\text{C}$

## Simbologia de Ensaios

- ATD – Análise térmica diferencial
- CC – Coeficiente de absorção de água por capilaridade
- CS – Coeficiente de secagem
- DP – Desvio padrão
- dTG – derivada da curva TG (análise termogravimétrica diferencial)
- $E_d$  – Módulo de elasticidade dinâmico
- Esp – Consistência por espalhamento
- HR – Humidade relativa
- IS – Índice de secagem
- Méd – Valor médio
- MIP – Porosimetria por intrusão de mercúrio
- MVA – Massa volúmica aparente
- $P_{ab}$  – Porosidade aberta
- $R_c$  – Resistência à compressão
- $R_t$  – Resistência à tração por flexão
- TG – Análise termogravimétrica
- VA – Valor assintótico de absorção capilar

- DRX – Difração de raios X

### **Simbologia de Compostos Cristalinos**

- A – Aragonite
- Na – Anatase
- Ac – Aluminato de cálcio
- B – Sulfato de cálcio hemihidratado
- C – Calcite
- E – Etringite
- F – Feldspato potássico
- Hc – Hidrocalumite
- Hg – Hidrogarnet
- L – Larnite
- M – Monocarboaluminato
- Mv – Moscovite
- P – Portlandite
- Q – Quartzo
- St – Stratlingite
- V - Vaterite

### **Simbologia de Entidades**

- ASTM – American Society for Testing and Materials
- CEN – European Committee for Standardization
- FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia
- FCT-UNL – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
- IPQ – Instituto Português de Qualidade
- ISO – International Organization for Standardization
- LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil
- NMM – Núcleo de Materiais Metálicos
- NRI – Núcleo de Revestimentos e Isolamentos
- RILEM – International union of laboratories and experts in construction materials, systems and structures



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Enquadramento do tema

O uso de ligantes com base em cal nas argamassas remonta aos primórdios da história tendo os métodos de aplicação destas argamassas vindo a ser desenvolvidos ao longo de várias civilizações [FURLAN e BISSEGGGER, 1975; BENTUR, 2002]. Tendo como base as técnicas antigas de produção de argamassas de cal, a procura de argamassas duráveis imersas em água e capazes de endurecer na sua presença conduziu ao desenvolvimento da cal hidráulica no século XVIII. A cal hidráulica é o precursor dos cimentos naturais e do cimento Portland descoberto no século XIX. O desenvolvimento do cimento Portland veio a ser um importante ponto de viragem na história da construção, uma vez que levou à substituição das tradicionais argamassas de cal pelas argamassas de cimento. As argamassas de cimento passaram a ser consideradas “melhores”, comparativamente com as de cal, uma vez que apresentam maiores resistências mecânicas e menores tempos de endurecimento. A consequência negativa desta substituição resultou numa perda de conhecimento das técnicas tradicionais de produção de argamassas com base em cal.

Enquanto as construções modernas beneficiaram das argamassas de cimento em termos dos seus tempos de endurecimento relativamente reduzidos, levando a uma redução do tempo de conclusão da obra (embora por vezes com perda de eficiência em alguns aspetos), o seu uso em edifícios de elevado valor histórico originou diversas anomalias, colocando em causa a durabilidade da estrutura. As argamassas de cimento são consideradas como resistentes e duráveis; no entanto conduzem à deterioração dos materiais antigos que são menos resistentes e mais porosos [TEUTONICO *et al.*, 1993, SANTOS-SILVA, 2005]. Os problemas associados ao uso das argamassas de cimento em edifícios históricos derivam das incompatibilidades físicas, químicas e mecânicas dos diferentes materiais, uma vez que estas argamassas de cimento apresentam menor porosidade, maiores resistências mecânicas e menor deformabilidade, e ainda a presença de sais solúveis. O reconhecimento destes problemas relacionados com o uso do cimento em edifícios antigos tem levado à procura de argamassas mais compatíveis, de forma a propiciar uma eficiente proteção aos suportes, prevenindo a degradação destes e incrementando a sua durabilidade face a ações específicas inerentes a edifícios antigos, como seja o ataque por sais solúveis [FARIA-RODRIGUES, 2004].

Nas últimas duas décadas realizaram-se vários estudos de forma a entender as características das argamassas de substituição e, consequentemente, produzir argamassas com base em cal para aplicação em edifícios antigos. Estes estudos deram ênfase ao desenvolvimento das resistências mecânicas e da porosidade em argamassas de diferentes composições, sem no entanto focar as reações de endurecimento das argamassas e os compostos resultantes dessas reações [TEUTONICO *et al.*, 1994; GROOT *et al.*, 2000; CALLEBAUT, 2000; LANAS e ALVAREZ, 2003; LANAS *et al.*, 2004;

STEFANIDOU e PAPAYIANNI, 2005; HANSEN *et al.*, 2005; PAPAYIANNI e STEFANIDOU, 2006].

As argamassas de cal aérea apenas endurecem pela reação de carbonatação. Nas argamassas de cal hidráulica e de cal com pozolanas o endurecimento dá-se pela reação de hidratação e de carbonatação. Note-se que a reação pozolânica é uma reação de hidratação. Nas argamassas que contenham silicatos de cálcio, caso da cal hidráulica e de cal com pozolanas, dá-se a reação de hidratação numa primeira fase e a de carbonatação numa segunda fase [CIZER, 2009]. O grau e a ordem destas duas reações dependem do teor de ligante, da reatividade dos compostos hidráulicos e da respetiva condição de cura. O tipo de cura a aplicar que favoreça tanto a hidratação como a carbonatação influencia o desenvolvimento do comportamento mecânico, bem como a estrutura porosa da argamassa.

Em função do exposto e em virtude da necessidade de se aumentar o conhecimento rigoroso das características das argamassas de cal aérea e hidráulica com incorporação de metacaulino, a presente dissertação procura estudar a influência dos compostos formados nas características das argamassas a diferentes idades e condições de cura, bem como a influência das diferentes proporções de metacaulino e de ligante. Essencialmente será feita a comparação de resultados entre diferentes grupos de cais, nomeadamente entre os resultados das cais sem metacaulino e ainda das cais aéreas (com metacaulino) com as cais hidráulicas naturais.

Esta dissertação surge no seguimento de quatro estudos distintos realizados anteriormente por Branco (2013), Bandeira (2012), Grilo (2013) e Mergulhão (a publicar em 2014) e insere-se num estudo mais amplo, realizado no âmbito dos projetos de investigação METACAL (PTDC/ECM/100431/2008) e LIMECONTECH (PTDC/ECM/100234/2008) financiados pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia. O projeto METACAL tem como objetivo a obtenção de progressos científicos no domínio das propriedades intrínsecas aos revestimentos à base de argamassas de cal com metacaulino. O projeto LIMECONTECH, por sua vez, pretende contribuir para um maior conhecimento relativo à conservação de revestimentos com base em cal.

## 1.2 Objetivos

Os principais objetivos da presente dissertação são:

- Avaliar a influência do tipo de ligante, da composição e nomeadamente da substituição parcial de metacaulino, da cura e da idade nas características físico-mecânicas das argamassas de cal;
- Determinar os compostos formados em cada argamassa, avaliando a sua influência no comportamento físico-mecânico;

- Definir uma condição de cura ótima na qual a reação de hidratação/pozolânica e carbonatação ocorram de forma a beneficiar o comportamento físico-mecânico das argamassas.

### 1.3 Organização da dissertação

A dissertação foi dividida em duas partes organizadas e em oito capítulos. Na primeira parte apresenta-se uma análise bibliográfica genérica sobre as matérias-primas, os processos de endurecimento em argamassas, os métodos de caracterização, apresentando-se ainda certas especificações das argamassas. A segunda parte regista todo o desenvolvimento experimental efetuado.

**Capítulo 1 – Introdução** – apresenta um texto de enquadramento do tema, assim como os objetivos que se pretendem atingir com o presente trabalho e a organização do texto da dissertação;

**Capítulo 2 – Matérias-primas para argamassas** – refere as principais características e propriedades das matérias-primas utilizadas em geral nas argamassas;

**Capítulo 3 – Processos de endurecimento, métodos de caracterização e especificações das argamassas** – faz a descrição dos diversos processos de endurecimento em argamassas com base em cal, dos métodos utilizados para a respetiva caracterização e dos critérios de compatibilidade exigidos às argamassas;

**Capítulo 4 – Plano da campanha experimental** – faz a descrição resumida das diversas fases experimentais e apresentação da identificação dos provetes;

**Capítulo 5 – Fabrico de argamassas e provetes** – neste capítulo apresenta-se a caracterização efetuada às matérias-primas utilizadas nesta campanha experimental, apresentando-se ainda, os procedimentos de preparação das argamassas e de execução de provetes;

**Capítulo 6 – Procedimentos de ensaios realizados nas argamassas** – apresenta a descrição dos procedimentos seguidos na realização dos vários ensaios de caracterização das argamassas tratadas;

**Capítulo 7 – Apresentação e discussão dos resultados obtidos** – faz a apresentação e discussão dos resultados obtidos nos vários ensaios realizados em provetes de argamassa, com uma análise global no final do capítulo e algumas conclusões parciais;

**Capítulo 8 – Conclusões** – resume as principais conclusões obtidas a partir do estudo realizado e que respondem aos objetivos inicialmente propostos, propondo algumas sugestões para trabalhos futuros.

No final, apresentam-se em capítulos distintos as referências bibliográficas e os anexos.



## 2 MATÉRIAS-PRIMAS DE ARGAMASSAS COM BASE EM CAIS

### 2.1 Generalidades

Há mais de 7000 anos que diversos tipos de ligantes têm sido usados na construção de alvenarias. Ao longo de várias civilizações a mão-de-obra tem-se tornado mais qualificada e os métodos de aplicação de argamassas têm vindo a melhorar [FURLAN e BISSEGER, 1975; BENTUR, 2002]. Os ligantes podem ser classificados como naturais, aéreos, hidráulicos e orgânicos [SOUSA-COUTINHO, 2012]. Os ligantes naturais tiveram a sua origem antes da civilização egípcia, altura em que já era costume o uso de argila e betume em argamassas e pastas. Também já era conhecida a mistura de ligantes aéreos, por exemplo cal aérea com gesso, cuja função de película lubrificante permitia o deslizamento de blocos de pedra de grandes dimensões até à posição pretendida. A civilização grega introduziria pela primeira vez areias vulcânicas, nomeadamente de Santorini, nas argamassas de cal. No entanto, foram os romanos que vieram melhorar as tecnologias de fabrico de argamassas com a introdução de materiais vulcânicos de Pozzuoli à cal aérea [BENTUR, 2002]. Onde não existiam pozolanas naturais, já utilizavam pozolanas artificiais [FARIA-RODRIGUES, 2004; VELOSA, 2006]. Esta evolução constitui a base dos ligantes com funcionamento hidráulico, com o desenvolvimento muito posterior da cal hidráulica, cimento natural, cimento Portland, cimentos compostos e ligantes orgânicos até aos dias de hoje [BENTUR, 2002].

São muitos os ligantes existentes; no entanto a cal aérea é o que tem sido utilizada há mais tempo pelo Homem em construções. A razão para tal prende-se na disponibilidade local da matéria-prima e nas características da própria cal [ELERT *et al.*, 2002]. Argamassas com base em cal aérea podem acomodar deformações quando sujeitas a carregamentos, tornando assim as construções capazes de acompanhar certos assentamentos diferenciais e contribuindo desta forma para a durabilidade e conservação de alvenarias antigas de edifícios históricos com vários séculos de existência [HANSEN *et al.*, 2007]. Regista-se também um fenómeno particular nestas argamassas, denominado por certos autores de “auto selagem”, “autoproteção” ou “recarbonatação”, que tem garantido a sua durabilidade ao longo dos séculos [LUBELLI *et al.* 2011]. Através das fissuras existentes nas argamassas o dióxido de carbono presente no ar penetra e reage com o hidróxido de cálcio. No entanto, a humidade presente no ar, que migra por difusão até ao interior da estrutura porosa, torna-se num obstáculo à penetração do dióxido de carbono, razão pela qual a carbonatação se dá de forma lenta ao longo de vários meses, anos ou até mesmo séculos. Contudo a água existente na argamassa dissolve a cal livre, nomeadamente zonas mais ricas em ligante, transportando-a até à superfície dos rebocos, podendo preencher algumas fendas, e cristalizando assim que se estabelecem condições ideais de secagem. A cal fica assim mais facilmente exposta ao dióxido de carbono, e endurece por carbonatação [MAGALHÃES, 2002].

A partir do final do século XIX, o aparecimento do cimento Portland veio ditar o progressivo abandono das argamassas com base em cal, uma vez que o cimento tem uma resistência mecânica maior e um tempo de presa menor [ELSEN *et al.*, 2012]. Uma nova era tinha começado onde as técnicas tradicionais de concepção e aplicação de argamassas tinham sido substituídas por técnicas e materiais modernos cuja mão-de-obra não era qualificada para tal.

Nas últimas décadas tem-se vindo a observar que efetivamente o cimento não corresponde a uma fórmula mágica para todas as aplicações, como se pensou ser inicialmente, e a sua utilização acabou por se tornar responsável por imensas anomalias associadas ao seu uso em edifícios com valor histórico. Neste contexto, verificou-se nomeadamente que o cimento apresenta as seguintes características: i) é quimicamente incompatível com argamassas de cal aérea e alvenarias antigas; ii) é responsável pela introdução de sais solúveis; iii) apresenta baixa permeabilidade ao vapor de água e elevado módulo de elasticidade, o que é incompatível com as deformações das paredes de alvenaria antigas. Inclusivamente a *Carta de Veneza*, que reúne princípios de conservação, deixou de ver o cimento Portland como um material preferido, tal como era considerado na *Carta de Atenas*, aceitando no entanto materiais e técnicas modernas cuja eficácia tenha sido comprovada cientificamente [HENRIQUES, 2003]. Desta forma tem-se vindo lentamente a recuperar as técnicas e o uso de argamassas com base em cal, particularmente nos edifícios históricos.

Atualmente, a procura de ligantes alternativos ao cimento e a própria sustentabilidade do fabrico deste é influenciada pelos desafios tecnológicos, económicos, ambientais e ecológicos para a redução de CO<sub>2</sub> emitido durante o processo de fabrico dos ligantes com base em rochas calcárias e para a redução dos consumos energéticos.

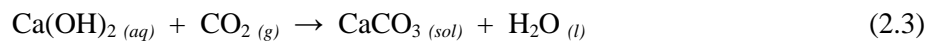
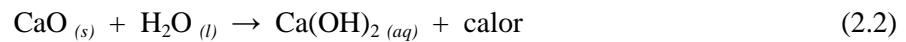
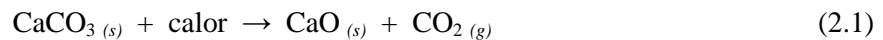
## **2.2 Ligantes para argamassas**

Tendo em conta a reação de endurecimento dos ligantes, estes são classificados como hidráulicos ou não-hidráulicos. A cal aérea, ligante não-hidráulico, ganha presa durante a reação de carbonatação na qual o hidróxido de cálcio reage com o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), enquanto nos ligantes hidráulicos, devido aos componentes que lhes conferem hidraulicidade, a presa é feita na presença de água. Ao associar-se a cal aérea a uma pozolana, obtêm-se reações pozolânicas, que conferem características hidráulicas. Tem-se assim a cal aérea com pozolanas, a cal hidráulica ou o cimento como exemplos de ligantes hidráulicos.

### 2.2.1 Cal aérea

A atual norma europeia NP EN 459-1 define a cal como sendo óxidos ou hidróxidos de cálcio e óxidos ou hidróxidos de cálcio e magnésio produzidos por decomposição térmica (calcinação) de jazidas de carbonato de cálcio (por exemplo calcário, conchas, giz) ou jazidas de carbonato de cálcio e de magnésio (tais como calcário dolomítico, dolomite) [IPQ, 2011]. A cal aérea, como o próprio nome indica endurece quando se combina com o dióxido de carbono presente no ar, não apresentando propriedades hidráulicas.

A cal aérea, que tal como referido foi sendo um dos ligantes mais usados ao longo dos séculos, é obtida pelo processo de calcinação ou cozedura das rochas calcárias a temperaturas da ordem dos 900°C. A esta temperatura ocorre a decomposição do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) da rocha formando-se óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), também designado por cal viva, e libertando-se dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) - equação 2.1. A hidratação da cal viva ( $\text{CaO}$ ) resulta na formação de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) que, quando em contacto com o ar, que contém dióxido de carbono, forma carbonato de cálcio, processo este designado por carbonatação – equações 2.2 e 2.3. O carbonato de cálcio é um composto estável em vários tipos de condições ambientais, tornando as argamassas de cal e as alvenarias duráveis, tal como se tem provado em várias estruturas antigas que perduraram até à atualidade [SOUSA-COUTINHO, 2012].



A cal, tal como se conhece, para além de ter origem em rochas cálcicas pode ter origem em rochas dolomíticas. Nestas, o carbonato de cálcio e magnésio ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) resulta, após a sua calcinação, em óxido de cálcio e óxido de magnésio a uma temperatura mais baixa que a necessária para a conversão das rochas calcíticas em óxido de cálcio. Este processo de decomposição da rocha dolomítica, equação 2.4, ocorre a uma gama de temperatura que varia entre 400 e 480°C [FARIA-RODRIGUES, 2004; MARGALHA, 2010].



Assim, a norma divide a cal aérea em cálcica e dolomítica consoante o tipo de óxido ou hidróxido que se apresente na sua constituição. A cal cálcica é constituída essencialmente por óxido ou hidróxido de cálcio enquanto a cal dolomítica é constituída por óxido ou hidróxido de cálcio e

magnésio. Existem diversos tipos de cal cálcica e dolomítica, tendo como base a sua classificação o teor de óxido ou hidróxido de cálcio e/ou magnésio que apresentam [IPQ, 2011].

Como ligante para as argamassas de substituição em alvenarias tem-se registado uma menor preferência das cais dolomíticas, comparativamente às cais de alto teor em cálcio, dada a hidratação tardia do óxido de magnésio (MgO) e ainda pelo facto do ataque por dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), presente na poluição atmosférica, poder resultar na formação de sulfatos de magnésio altamente solúveis e destrutivos [RODRIGUEZ-NAVARRO *et al.*, 1998]. Em ambientes secos, nomeadamente a temperaturas de  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  e a humidade relativa de  $60 \pm 5\%$ , a cal dolomítica tende a sofrer maiores retrações do que a cal cálcica, resultando em menores resistências mecânicas. Contudo o estudo efetuado por Arizzi e Cultrone conclui que em ambientes de elevada humidade relativa, ou mesmo em ambientes secos (mas com aplicação de aspersões de água) é possível reduzir a retração destas argamassas, aumentando as resistências mecânicas bem como da resistência face à água [ARIZZI e CULTRONE, 2012b].

As características das argamassas de cal aérea no seu estado fresco ou endurecido são fortemente influenciadas pelo processo de produção das cais – equação 2.2. Para a produção de cal em pó, o cuidado a ter está no uso de razões estequiométricas (rácios) de água [CIZER, 2009]. Curiosamente os romanos já tinham o conhecimento de que o tempo de extinção da cal (hidratação) influenciava fortemente as características das argamassas e por isso afirmavam que esse tempo de hidratação, na produção de cais em pasta, não deveria ser inferior a 3 anos [ELERT *et al.*, 2002].

A cal hidratada, conhecida também pelos termos extinta ou apagada, é o produto comercial obtido após o processo industrial de hidratação. A cal aérea, em pó e em pasta, são resultados do processo de hidratação e têm as mesmas características químicas; contudo as suas características físicas, mecânicas e mineralógicas são completamente diferentes [RODRIGUEZ-NAVARRO *et al.*, 2009]. A cal em pasta apresenta maior viscosidade e retenção de água para a mesma fração volumétrica de cal hidratada. Este facto ocorre devido às diferenças na forma geométrica das partículas [HENDRICKX, 2009]. Relativamente aos cristais da portlandite (hidróxido de cálcio), o tamanho destes diminui de  $10^{-6}$  m para  $10^{-7}$  m ao longo do tempo numa pasta [RODRIGUEZ-NAVARRO *et al.*, 1998]. Rodriguez-Navarro concluiu que se obtém uma superfície específica maior em pastas de cal com idades mais avançadas quando comparadas com a cal hidratada comercial, que tem partículas de maiores dimensões e, como referido, menor superfície específica. Desta forma é possível uma maior dissolução dos cristais da portlandite nas pastas e uma aceleração no processo de carbonatação.

Estas diferenças entre a cal em pasta e a cal em pó têm suscitado interesse na comunidade científica e motivado diversos estudos para uma melhor compreensão das características físico-mecânicas [FARIA-RODRIGUES *et al.*, 2008], nano estruturais [RODRIGUEZ-NAVARRO *et al.*, 2002], tal como das características reológicas [HENDRICKX, 2009; MARGALHA, 2010; RUIZ-AGUDO *et al.*, 2008; RUIZ-AGUDO *et al.*, 2010].



### 2.2.2 Cal com pozolanas

O uso de materiais pozolânicos em argamassas de cal não é algo recente. Esta prática já era comum em Israel em 7000 a.C. [MALINOWSKI e GARFINKEL., 1991]. A erupção minoica, pelo vulcão Thera, destruiu no ano de 1500 a.C. parcialmente a ilha de Santorini, deixando uma grande quantidade de cinzas que vieram a ser utilizadas em larga escala na produção de argamassas e que se verificou conferirem propriedades hidráulicas às cais aéreas. Os romanos embora tivessem ao seu dispor algumas pozolanas naturais (de notar que estas pozolanas naturais que se encontravam na sua região não apresentavam boas características como as da região de Pozzuoli) utilizavam por vezes pozolanas artificiais, tais como a argila calcinada, uma vez que tinham verificado que esta tinha um maior desempenho face às primeiras [HAZRA e KRISHNASWAMY, 1987]. De salientar, que a importância que os materiais de Pozzuoli tiveram em termos históricos, motivou que outros materiais com as mesmas características, quer de origem natural quer artificial, sejam atualmente designados por pozolanas. Durante o período helenístico e até meados do período bizantino era comum a utilização de resíduos cerâmicos como adições pozolânicas derivadas de argila, cozidos a baixas temperaturas. Esta prática visava a redução da migração de água para o interior das paredes em locais como canais, balneários e aquedutos [DEGRYSE *et al.*, 2002]. Curiosamente esta técnica foi utilizada até muito recentemente em países como a Índia [SBORDONI-MORA, 1981]. São muitos os monumentos e vestígios arqueológicos que sobreviveram até ao século XXI, comprovando a durabilidade das argamassas de cal com pozolanas (Figura 2.1).



Figura 2.1 – Monumentos de cal com pozolanas (retirado de [www.openbuildings.com](http://www.openbuildings.com)): a) Ponte de Aemilius - Roma; b) Arco do triunfo - Benevento; c) Ponte de Fabrício – Roma

Recentemente observou-se um aumento de estudos de investigação efetuados a argamassas com pozolanas. A razão para tal está na complexidade da reação pozolânica, que será abordada em pormenor na secção 3.1. Na realidade a reação pozolânica caracteriza-se pela capacidade de um dado material (pozolana) se combinar, em presença de água, com o hidróxido de cálcio, sendo essa capacidade influenciada pelo grau de cristalinidade do material, composição química e granulometria. Certos autores afirmam que o conhecimento que se tem é apenas empírico, existindo a necessidade de comprovar cientificamente a eficácia de certas pozolanas antes da sua introdução no mercado de

construção [FARIA-RODRIGUES e HENRIQUES, 2002; FARIA-RODRIGUES *et al.*, 2004; PACHECO-TORGAL *et al.*, 2012]. Além disso, de acordo com métodos de ensaio diretos (DRX, TGA, Frattini e Chapelle), verifica-se que certas pozolanas de composição aluminossilicatada apresentam atividade pozolânica com a cal mas não com o cimento e vice-versa [AMER, 1998; EL-SHIMY *et al.*, 2000; GIERGICZNY, 2004].

Faria-Rodrigues (2004) verificou que se podiam obter vantagens significativas com diversas pozolanas artificiais, e nomeadamente com metacaulinos resultantes de caulinos com tratamento térmico de reduzido consumo energético, nomeadamente sujeitos a 600°C durante 30 minutos.

Velosa (2006) estudou na área da conservação a influência das argamassas de cal com diferentes pozolanas artificiais (pó de tijolo, metacaulino, sílica fumo) e naturais (dos Açores). Os resultados obtidos indicam que as argamassas de cal com pozolanas são compatíveis com paredes de alvenaria antigas. Verificou ainda que essas argamassas, comparativamente às só de cal aérea, têm de uma forma geral maiores resistências mecânicas, elevada permeabilidade ao vapor de água, tempos de cura mais reduzidos e menor suscetibilidade para fendilhar.

Outros autores estudaram como pozolana a utilização de cinza de casca de arroz e verificaram que esta melhora a resistência aos sais solúveis, nomeadamente de sulfatos e cloretos [ALMEIDA *et al.*, 2008]. Payá *et al.* (2001) corroboram que as cinzas de casca de arroz contêm um alto teor de sílica (SiO<sub>2</sub>) e Hasparyk *et al.* (2000) verificam que as propriedades físico-químicas destas são semelhantes às da sílica fumo, registando as cinzas uma maior pozolanicidade.

Na literatura existem ainda artigos que analisam a superfície específica e a dimensão das partículas destas cinzas, por forma a aumentar o seu desempenho durante a reação pozolânica [CORDEIRO *et al.*, 2009]. Em suma, tem-se verificado um crescente estudo das pozolanas para incorporação em argamassas de conservação, com o intuito de compreender os parâmetros que afetam as resistências mecânicas e a reatividade pozolânica [AMPATZIOGLOU *et al.*, 2010]. No entanto, Veiga *et al.* (2009) afirmam que a nível de execução ainda existe muito a aprender como, por exemplo, o tipo de cura a que se deve sujeitar estas argamassas.

Claramente se verifica que é necessário efetuar estudos mais rigorosos e aprofundados para uma melhor compreensão dos comportamentos e desempenhos das pozolanas nas argamassas de cal.

### 2.2.3 Cal hidráulica

Durante a reconstrução do farol de Eddystone no século XVIII, o engenheiro inglês John Smeaton produziu uma argamassa com ligante hidráulico capaz de endurecer na presença de água. Para tal recorreu à calcinação de um calcário argiloso [TEUTONICO *et al.*, 1993]. Smeaton foi o primeiro a debater a natureza das argamassas hidráulicas e a apontar a presença de argila nas rochas calcárias como a responsável pelas propriedades hidráulicas conferidas na produção da cal hidráulica. Este foi um passo importante para o desenvolvimento, no início do século XIX, do cimento natural e

posteriormente do cimento Portland. Nessa altura, Louis Vicat, engenheiro francês, conseguiu demonstrar que as propriedades hidráulicas são resultantes dos compostos formados durante a calcinação das rochas calcárias com as argilas [BENTUR, 2002; AVENIER *et al.*, 2007]. Vicat descobriu ainda que era possível produzir cal hidráulica pela cozedura de uma mistura de cal pura ou de óxido de cálcio com argila. Assim, facilmente se compreende que o nível de hidraulicidade depende da quantidade de argila contida nos calcários, bem como da temperatura da cozedura e a respetiva duração da cozedura a essa temperatura [SOUSA-COUTINHO, 2012].

A cal hidráulica é produzida, assim, pela cozedura de rocha calcária contendo argila ou de mistura de calcários puros com argila a temperaturas não superiores às de sinterização (1250°C). A sílica e a alumina presentes na argila reagem com parte do óxido de cálcio durante o processo de calcinação formando aluminatos e silicatos de cálcio, compostos com alguma semelhança aos formados durante o fabrico do cimento portland, que ganham presa na presença de água. As fases resultantes da calcinação são: o silicato bicálcico,  $C_2S$  (belite); o alumino silicato bicálcico,  $C_2AS$  (gehlenite); o aluminato tricálcico,  $C_3A$  (celite); e o alumino ferrato tetracálcico,  $C_4AF$  (ferrite) [LIVESEY, 2003; SOUSA-COUTINHO, 2012]. Alguns autores relatam ainda a formação de  $(CaO)_2.SiO_2.CaCO_3$  (supurite) entre os 800°C e 1000°C, sendo consequência da reação do carbonato de cálcio e a sílica [BANFILL e FOSTER, 2000]. Relativamente ao alumino silicato bicálcico, esta é uma fase que diferencia a cal hidráulica do cimento, uma vez que lhe estão associadas temperaturas de produção inferiores a 1250°C. Esta fase decompõe-se a temperaturas superiores à de sinterização, razão pela qual não se encontra no produto final do cimento Portland que está sujeito a temperaturas de produção da ordem dos 1450°C.

A cal livre presente nas cais hidráulicas naturais, na sua forma de óxido de cálcio, necessita de ser hidratada (extinta). Esta extinção transforma a cal livre em hidróxido de cálcio, o qual irá posteriormente carbonatar quando em contacto com o dióxido de carbono existente no ar. No cimento portland, a cal livre combina-se quase na totalidade durante a sinterização com os silicatos e aluminatos das argilas [CALLEBAUT *et al.*, 2001; FARIA-RODRIGUES, 2004] formando silicato tricálcico,  $C_3S$  (alite), além do  $C_2S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$ .

A cal hidráulica tem sido um ligante bem conhecido e aceite no uso de argamassas antigas [CHAROLA e HENRIQUES, 2000] e em trabalhos de conservação [CALLEBAUT *et al.*, 2001]. Desde a sua descoberta no século XIX diversos estudos científicos demonstram que esta já existia há muitos séculos antes. Conclui-se, portanto, que o uso deste ligante foi efetuado de forma não intencional a partir da cozedura de rochas calcárias impuras [CALLEBAUT, 2000; MOROPOULOU *et al.*, 2002].

Desde o século XX que o cimento portland tem dominado face aos restantes ligantes disponíveis. Contudo a cal hidráulica tem desempenhado um papel fundamental quando utilizada como argamassas de substituição em edifícios de valor histórico. Desde a sua descoberta, o processo de fabrico destas cais tem presenciado diversas alterações respeitantes às composições das matérias-

primas. Este ato tem consequências diretas nas propriedades químicas, que são influenciadas, naturalmente pelos tempos de cozedura e pelas temperaturas de calcinação, que definem as fases dos aluminatos e silicatos de cálcio. Esta situação levou à necessidade do estabelecimento de especificações e parâmetros de controlo de qualidade para as cais hidráulicas.

As cais começaram a ser classificadas pelas suas composições químicas e mais tarde, em 1994 com a norma ENV 459-1, pelas suas resistências mecânicas. Em 2001 a EN 459-1 fazia a distinção de cais hidráulicas (HL), como sendo as que derivam de uma mistura de rochas calcárias com argila, e as cais hidráulicas naturais (NHL), como sendo as que derivam de rochas calcárias contendo essas argilas. Na Europa, e em Portugal em particular, encontra-se em vigor desde Julho de 2012 a norma NP EN 459-1:2011 que introduz uma nova classificação para as cais com propriedades hidráulicas, subdividindo-as em três famílias:

- Cais hidráulicas naturais (NHL) – cais com propriedades hidráulicas obtidas pela queima de calcários argilosos ou silicioso. Caracterizam-se ainda pela sua redução a pó por extinção com ou sem moagem e sem quaisquer aditivos, que endurecem por hidratação ou carbonatação.
- Cais formuladas (CF) – cais com propriedades hidráulicas constituídas por cais cálcicas ou cais naturais hidráulicas a que se junta material hidráulico e que possuem a capacidade de endurecer por hidratação ou carbonatação
- Cais hidráulicas (HL) – cais constituídas por cal e materiais como cimento e pozolanas, com propriedades de endurecimento por hidratação e carbonatação.

Assim, algumas das cais que eram antigamente designadas como NHL (cais hidráulicas naturais), não podendo agora conter aditivos, passaram a HL (cais hidráulicas) ou FL (cais formuladas), podendo as reformulações ocorrer ainda a nível das matérias-primas e/ou dos processos de fabrico, por forma a garantir o cumprimento dos requisitos da norma [CEN, 2001; CEN, 2010; FARIA e SILVA, 2013; GRILO, 2013; IPQ, 2002a; IPQ, 2011].

## **2.3 Agregados – areias**

Nas argamassas o constituinte em predominância é o agregado, sendo este geralmente uma areia ou mistura de areias. De forma geral, recorre-se a areias com máxima dimensão inferior a 4,75mm para a conceção de argamassas.

As areias provêm da desagregação de rochas, podendo estas ser quimicamente distinguíveis como sendo: areias siliciosas (quartzosas e graníticas) e areias calcárias. Por outro lado, as areias podem ser classificadas segundo a sua proveniência, que pode ser de origem natural ou artificial, isto

é, resultante da desagregação por ação da água ou do vento ou processada por via industrial (caso das areias britadas), respetivamente. Atualmente, em certos países e na região norte de Portugal, devido a questões ambientais, já são utilizadas as areias provenientes de britagem. É também comum o uso de areias de rio e de mar, convenientemente lavadas, muito embora já haja restrições ao uso de areias de rio. Genericamente as areias provenientes de rio ou areeiro são classificadas como siliciosas, enquanto as calcárias resultam de desperdício de pedreiras ou minas. Sob o ponto de vista mineralógico, as areias siliciosas são constituídas na sua maioria por quartzo. Apontam-se de seguida características que fazem a distinção das duas areias siliciosas [FARIA-RODRIGUES, 2004; RATO, 2006].

Areia de areeiro:

- grãos mais angulosos
- geralmente contém mais impurezas
- conferem maior resistência às argamassas

Areia de rio:

- grãos mais rolados
- mais “lavada”, isto é, menos impurezas
- conferem menores resistências

A areia de areeiro é por vezes conhecida pela designação de areia amarela, sendo esta cor amarelada consequência da presença de argila, conferindo por sua vez uma maior trabalhabilidade às argamassas. Contudo, se a sua presença for em excesso, irá reduzir a ligação entre agregado e ligante, implicando uma maior adição de água para manter a trabalhabilidade. Sabe-se no entanto que maiores adições de água resultam em maiores retrações da argamassa.

Relativamente à granulometria das areias, é possível obter curvas granulométricas otimizadas com uma boa combinação de diferentes tipos de agregados. Estudos mostraram que as características dos agregados têm relações diretas com a resistência e porosidade das argamassas. Agregados de forma arredondada causam um aumento do tamanho dos poros e consequente redução das resistências mecânicas; agregados de granulometria mais fina apresentam boa coesão na interface agregado/ligante, conduzindo a maiores resistências mecânicas. Ainda assim, agregados arredondados podem funcionar como introdutores de ar que permitem a difusão do CO<sub>2</sub> acelerando o processo de carbonatação. O contributo dos introdutores de ar quando gozam de propriedades como elevada superfície específica deixa de ser apenas físico, passando a ser também químico, desempenhando um papel importante nas reações pozolânicas com os ligantes [LANAS *et al.*, 2004; FARIA-RODRIGUES, 2004; MELO e CARNEIRO, 2010].

De forma resumida, os principais fatores que influenciam a qualidade de uma areia destinada ao fabrico de argamassas são: dimensão média das partículas e a respetiva amplitude do intervalo; a forma das partículas; a inalterabilidade ao ar, à água e a outros agentes externos; compatibilidade química com os ligantes e restantes constituintes das argamassas, e a ausência de impurezas [BESSEY, 1966].

Por fim, deve ter-se em mente que a avaliação do tipo de agregado não deve ser feita exclusivamente por ensaios que incidam isoladamente sobre os agregados, mas sim como um todo a partir das características das argamassas.

## **2.4 Materiais pozolânicos**

A designação dada a um material que tenha a capacidade de endurecer com a cal na presença de água é de pozolana. As pozolanas são definidas como materiais de constituição predominante de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e/ou alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que reagem com o hidróxido de cálcio na presença de água formando compostos cimentícios (ou de caráter hidráulico), tais como silicatos de cálcio hidratados, aluminatos e aluminossilicatos de cálcio hidratados [MASSAZZA, 1998; MASSAZZA, 2002; VELOSA, 2006].

Desde 1950 tem-se discutido a introdução de classificações para os materiais pozolânicos sendo atualmente aceite a classificação de acordo com Massazza (1974), que agrupa as pozolanas em naturais e artificiais [MIELENZ *et al.*, 1950; MASSAZZA, 1974]. Atualmente, a norma ASTM C 618-01 classifica-as em 3 classes diferentes, sendo a primeira referente às pozolanas naturais e as restantes a cinzas, diferenciando-se as matérias das quais são produzidas [VELOSA, 2006].

De acordo com a classificação de Massazza as pozolanas naturais são de origem vulcânica mas podem incluir também algumas rochas sedimentares ricas em sílica amorfa. Estas pozolanas de origem vulcânica incluem ainda rochas piroclásticas como tufos, riólitos, zeólitos, terras vulcânicas (tais como terra de Pozzuoli e Santorini), respetivamente. Já as pozolanas artificiais são materiais, na sua maioria resultantes de tratamentos térmicos na ordem dos 500°C a 950°C. Consegue-se com este tratamento térmico aumentar a porosidade das partículas e a sua superfície ativa. O metacaulino, o diatomito, argilas cozidas, cinzas volantes, a sílica fumo e cinzas de casca de arroz são exemplos de pozolanas artificiais. Nem todos os materiais desta origem são pozolânicos, sendo alguns utilizados apenas para obtenção de efeito filler, pelo facto de serem pouco ou mesmo nada reativos, tais como o feldspato, o quartzo, a andesite, a hornblenda e a leucite. No entanto, há indícios de que alguns minerais siliciosos, como os feldspatos, conseguem reagir com o hidróxido de cálcio [MASSAZZA, 2002].

O estudo das pozolanas tem ganho cada vez mais interesse nomeadamente nas argamassas de cal, em que o endurecimento é bastante demorado, podendo estender-se até um ano, ajudando na diminuição desse tempo e na melhoria do seu comportamento à água [FREITAS e GONÇALVES, 2008].

No âmbito desta dissertação, a pozolana utilizada é o metacaulino (pozolana artificial).

### 2.4.1 Metacaulino

As argilas caulíníticas quando sujeitas a temperaturas controladas entre os 600°C e os 850°C podem dar origem a um material silicoaluminoso, de cor branca devido ao seu baixo teor de ferro, designado de metacaulino, cuja fórmula química é  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . A caulinite, comumente designada por caulino ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), provém da alteração de minerais aluminosilicatados, como de feldspatos nos granitos, podendo formar por transporte e sedimentação grandes depósitos ou bacias. Durante o aquecimento, o caulino tem essencialmente duas grandes zonas de perda de massa. A primeira, a cerca dos 100°C, corresponde à saída da água fracamente ligada, enquanto a segunda ocorre a partir de cerca de 500°C e corresponde à desidroxilação. Este último processo de ativação térmica leva ao colapso da estrutura cristalina, formando-se uma fase amorfa e altamente reativa, conferindo propriedades pozolânicas ao metacaulino assim produzido. Contudo, deve ter-se atenção ao processo de calcinação do caulino, pois a exposição contínua a temperaturas acima das de desidroxilação promove a recristalização do material, traduzindo-se numa perda de pozolanicidade. Por último, para se obter uma elevada superfície específica e um aumento de pozolanicidade, o metacaulino é moído [FARIA-RODRIGUES, 2004; SAID-MANSOUR *et al.*, 2011; VELOSA, 2006].

Nos últimos anos tem-se registado um aumento significativo dos estudos de ligantes com metacaulino, concluindo-se que, quando introduzido como adição em argamassas ou em betões, confere um aumento das resistências mecânicas, reduz a permeabilidade e o tempo de endurecimento, melhora a durabilidade (por exemplo, permite inibir a reação álcalis-sílica) e a resistência a ataques químicos. Ainda assim existem resultados contraditórios na bibliografia acerca dos teores a usar, as fases mineralógicas que se formam e a sua estabilidade durante a reação pozolânica. Os estudos mais recentes indicam que essas fases dependem dos traços das misturas, das composições das argamassas, das condições de cura e também do teor de impurezas da matéria-prima [SEPULCRE-AGUILAR e HERNÁNDEZ-OLIVARES, 2010]. Este desacordo, associado a ser um material de grande disponibilidade extrativa em Portugal mas simultaneamente ainda não produzido industrialmente, levou ao estudo do seu desempenho em argamassas de cal para aplicações em edifícios antigos, particularmente no âmbito do projeto METACAL, financiado pela FCT.





### **3 PROCESSOS DE ENDURECIMENTO, MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E ESPECIFICAÇÕES DAS ARGAMASSAS**

#### **3.1 Reação pozolânica**

Os materiais pozolânicos são materiais constituídos essencialmente por silicatos e aluminossilicatos, compostos esses que não têm a capacidade de endurecer por si só, mas que têm essa capacidade quando ativados pelo hidróxido de cálcio juntamente com água. Esta reação, conhecida como a reação pozolânica, é responsável pela formação de fases hidratadas do tipo das que se desenvolvem durante a hidratação dos ligantes hidráulicos. As fases principais da reação pozolânica são formadas por silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), aluminatos de cálcio hidratados (C-A-H) e sílico-aluminatos de cálcio hidratados (C-S-A-H).

##### **3.1.1 Mecanismo da reação**

De forma a compreender o mecanismo da reação pozolânica deve-se entender que, de acordo com a posição dos átomos num sólido, existem diferenças nas atrações a que estes estão sujeitos. As forças de ligação dos átomos no interior do sólido estão saturadas, enquanto as que se apresentam à superfície estão desequilibradas, sendo esses átomos os que mais participam na reação pozolânica [SOUSA-COUTINHO, 1958].

Os silicatos e aluminatos são compostos que têm em geral uma estrutura tetraédrica, em que no seu interior se posicionam os iões de silício ou alumínio e nos vértices o oxigénio. A reação dá-se nas zonas mais vulneráveis; como tal um vértice livre tenderá a ligar-se a iões  $\text{OH}^-$  por atração dos iões dos lugares centrais ( $\text{Si}^{4+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ ), levando o tetraedro ao seu desequilíbrio e permitindo uma forte atração para a água, rompendo as ligações superficiais e libertando os iões silicato ( $\text{HSiO}_4^{3-}$ ) ou aluminato ( $\text{HAIO}_4^{4-}$ ). Este ataque alcalino liberta os iões silicato e aluminato, difundindo-os na solução, indo constituir centros para a cristalização dos hidratos [SOUSA-COUTINHO, 2012].

A partir de certas concentrações de iões de silicato e aluminato, determinadas pelo produto da solubilidade dos hidratos, a presença de iões  $\text{Ca}^{2+}$  na solução provoca uma instabilidade termodinâmica que origina a cristalização dos hidratos de cálcio. Esta cristalização inicia-se nas superfícies minerais presentes, cobrindo-as com uma camada aglomerante, tal como sucede com os agregados [SOUSA-COUTINHO, 1958].

Numa primeira fase a reação pozolânica é uma reação topoquímica entre a portlandite e a pozolana sendo que, a longo prazo, são as fases reativas (hidratos formados) que contribuem para a progressão da reação [MASSAZZA, 1998; MASSAZZA, 2002]. Evidentemente que a duração desta reação depende da pozolana; no entanto, de uma forma genérica progride de forma lenta e pode-se

afirmar que começa a ter eficácia entre o terceiro e o décimo quarto dia, de acordo com estes autores. No entanto estudos recentes indicam que esta reação, ao final de 24 horas está já praticamente concluída [GAMEIRO *et al.*, 2012a]. De notar ainda que a moagem da pozolana, ao reduzir o diâmetro das partículas para cerca de algumas dezenas de micrómetros, aumenta a sua superfície específica. Porém em alguns casos uma moagem excessiva, como por exemplo de cinzas de casca de arroz e zeólitos, pode conduzir a uma diminuição da superfície específica e da reatividade pozolânica devido ao colapso do volume dos poros dos respetivos grãos [BUI *et al.*, 2005; CIZER *et al.*, 2009].

### **3.1.2 Compostos formados**

Como referido anteriormente as fases formadas durante a reação pozolânica são essencialmente silicatos de cálcio hidratados, aluminatos de cálcio hidratados e aluminossilicatos de cálcio hidratados, sendo exemplo destes últimos compostos a stratlingite –  $C_2ASH_8$  [MASSAZZA, 2002]. As primeiras duas fases são designadas por C-S-H e C-A-H, sendo de salientar a existência de diversos tipos de C-S-H e C-A-H, respetivamente. Estes compostos são do tipo  $-CaO_m \cdot SiO_2 \cdot H_2O_n$  - tendo em conta as condições nas quais são formados, as suas estruturas cristalinas e as suas propriedades. Sem dúvida que a quantidade de água e de portlandite e o tempo de duração da reação de hidratação são fatores importantes para a formação de determinadas fases [COOK, 1986; MASSAZZA, 2002 TAYLOR, 1972]. Segundo Cook é possível que se formem carboaluminatos de cálcio ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ , etringite ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) e monosulfoaluminato de cálcio hidratado ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ). A stratlingite forma-se mais facilmente quando se está na presença de pozolanas ricas em alumínio altamente reativas, reduzindo a quantidade de compostos de C-S-H. Geralmente, e em presença de iões sulfato, observa-se a formação de monosulfato em idades recentes, sendo que este se converte em etringite em idades mais avançadas [COOK, 1986; MASSAZZA, 2002].

No caso concreto do metacaulino, que será mais focado ao longo da dissertação, e de acordo com a pesquisa bibliográfica, os principais produtos hidráulicos resultantes da reação pozolânica com a cal aérea são os silicatos de cálcio hidratados, os aluminatos e aluminossilicatos de cálcio hidratados (geralmente a stratlingite,  $C_2ASH_8$ ). A formação da stratlingite contribui para o aumento das resistências mecânicas [GAMEIRO *et al.*, 2012b].

Em suma, a reatividade pozolânica é influenciada pela composição química das pozolanas, bem como pela sua estrutura interna. Quanto mais afastada estiver a estrutura do estado cristalino, isto é, possuir uma forma amorfa, maior a sua reatividade pozolânica. As pozolanas devem ainda ter uma superfície por unidade de volume (superfície específica) elevada de modo a aumentar a sua reatividade, facilitando o contacto dos silicatos e aluminatos com o hidróxido de cálcio. O uso de pozolanas em argamassas de cal vem sendo cada vez mais frequente e compreende-se facilmente a

razão pela qual a adição destas modifica o equilíbrio químico, originando assim, pela fixação do hidróxido de cálcio, elementos hidráulicos com propriedades ligantes e coesivas.

## **3.2 Reação de hidratação**

Com já referido anteriormente, as argamassas de cal aérea apenas endurecem pela reação de carbonatação. Nas argamassas de cal hidráulica o endurecimento dá-se pela reação de hidratação e de carbonatação. No caso de argamassas de cais com pozolanas também à custa da reação pozolânica. A reação pozolânica, que já foi abordada na secção anterior, ocorre pela fixação da portlandite, enquanto a hidratação promove a libertação de portlandite. Esta última dá-se a partir do momento em que se adiciona água ao ligante e se procede à sua amassadura, conferindo presa e coesão entre as partículas da argamassa. Por sua vez, a carbonatação apenas se processa quando a portlandite reage com o dióxido de carbono presente no ar. Esta reação será abordada na secção 3.3.

### **3.2.1 Mecanismo da reação e compostos formados**

Os compostos que se formam durante a reação de hidratação das argamassas de cal hidráulica são do tipo C-S-H, C-A-H, portlandite e sulfoaluminatos, muito semelhantes aos compostos formados na hidratação das argamassas de cimento. No entanto, na literatura existente sobre cais hidráulicas verifica-se que não é dado igual ênfase ao que se tem dado a esta reação nas argamassas de cimento [CIZER, 2009]. A reação de hidratação em argamassas de cal hidráulica pode ser descrita pela seguinte equação:



As moléculas de água, quando em contacto com o silicato dicálcico, comumente designado por belite, formam silicatos de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio. Sendo a fase C<sub>2</sub>S a fase hidráulica principal nas argamassas de cal hidráulica, esta é a fase responsável pelo acréscimo das resistências mecânicas. Assim, o endurecimento inicia-se a partir do momento em que se adiciona água, reagindo esta com os silicatos de cálcio (belite - 2CaO.SiO<sub>2</sub>), os aluminatos de cálcio (celite - 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ferrite - 4CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [TAYLOR, 1972]. De notar que no cimento portland a alite (3CaO.SiO<sub>2</sub>) é responsável pelas resistências mecânicas das argamassas em idades jovens, enquanto a belite tem impacto nas resistências a idades mais avançadas [TAYLOR, 1990].

Esta reação é responsável pelo consumo de água, tendo alguns autores verificado por termogravimetria a formação a longo prazo das fases hidratadas do tipo silicatos de cálcio hidratados [LANAS *et al.*, 2004].

A reação de hidratação, tanto em cais hidráulicas como em cais com pozolanas, neste caso resultantes da reação pozolânica, pode prolongar-se até vários anos.

### **3.2.2 Condicionantes da reação**

Um ambiente húmido é favorável à reação de hidratação, enquanto, como se irá observar mais adiante, valores de humidade relativa superiores a 95% impedem a carbonatação. Já um ambiente seco dificulta a hidratação, uma vez que esta necessita de água, mas se não for demasiado seco porém permite a difusão e dissolução do CO<sub>2</sub> através da estrutura porosa da argamassa. Deve portanto existir uma condição de compromisso para que ambas as reações ocorram, que é fácil de estabelecer uma vez que estudos recentes demonstram que a carbonatação ocorre em argamassas de cal aérea numa gama alargada de humidade relativa [FARIA e MARTINS, 2011]. Compreende-se também que estas reações têm um papel fundamental nas características mecânicas das argamassas. A hidratação confere coesão entre as partículas, sendo a principal responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas das argamassas. Deve-se assegurar um ambiente húmido de forma a evitar ao máximo a evaporação de água, garantindo valores regulamentares das resistências mecânicas aos 28 dias.

Nas argamassas de cal com incorporação de metacaulino tem-se verificado uma diminuição das resistências mecânicas após os 28 ou 90 dias [CIZER, 2009]. A stratlingite, que resulta da reação entre a alumina e a sílica proveniente do metacaulino com a portlandite, é segundo Gameiro *et al.* (2012b) responsável por um acréscimo das resistências. Cizer (2009), que utilizou teores de metacaulino superiores comparativamente com os trabalhos de Gameiro, verificou que havia frações de metacaulino por reagir na argamassa, situação que resulta num ataque à estrutura dos compostos formados durante a reação de hidratação e de carbonatação. Concluiu, portanto, que se deve ter especial atenção aos teores de incorporação de metacaulino, não devendo a substituição de ligante por metacaulino ser superior a 50% em massa.

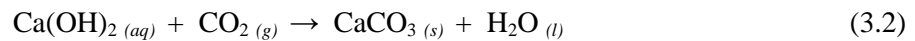
## **3.3 Reação de carbonatação**

A reação responsável pelo endurecimento das argamassas de cal aérea tem a designação de carbonatação. Esta caracteriza-se pela reação do hidróxido de cálcio (portlandite) com o dióxido de carbono, e que resulta na formação de carbonato de cálcio. Esta reação é particularmente importante e

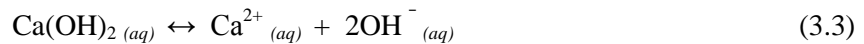
interessante do ponto de vista da influência que tem nas características das argamassas, nomeadamente na estrutura porosa, nas resistências mecânicas e na durabilidade.

### 3.3.1 Mecanismo da reação

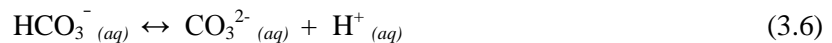
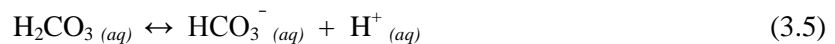
O único processo de endurecimento que ocorre nas argamassas de cal aérea é a carbonatação. Contudo esta reação não se inicia a partir do momento em que a argamassa é concebida e aplicada. Ainda antes de esta começar a secar ocorrem fenómenos de presa e endurecimento inicial, conferindo alguma coesão resultante das forças capilares entre a água e a superfície das partículas. Nesta fase dá-se a retração da argamassa e inicia-se o processo químico da reação de carbonatação entre o hidróxido de cálcio e o dióxido de carbono [CIZER, 2009]. A partir deste momento a argamassa vai endurecendo gradualmente ao longo do tempo. Esta reação pode ser descrita da seguinte forma [SOUSA-COUTINHO, 2012]:



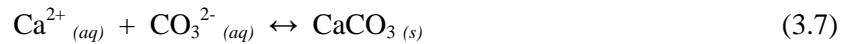
Este processo pode ser dividido em duas etapas: i) dissolução do hidróxido de cálcio; ii) difusão e dissolução do dióxido de carbono. Durante a primeira etapa a água presente nos poros da argamassa irá solubilizar o hidróxido de cálcio, libertando-se ao mesmo tempo iões  $\text{Ca}^{2+}$  (ver equação 3.3). A consequência será de um aumento do pH da solução dos poros passando para valores da ordem dos 12,8 [JUVEKAR *et al.*, 1973].



Entretanto, a água presente na argamassa vai evaporando e permite a difusão do  $\text{CO}_2$  pela estrutura porosa da mesma. Contudo este processo ocorre de forma gradual, sendo o  $\text{CO}_2$  absorvido pela água que resta e que apresenta um pH alcalino. Depois de hidratado o dióxido de carbono resulta em ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), que numa fase posterior será convertido em iões bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) – ver equações 3.4 a 3.6 [JUVEKAR *et al.*, 1973]:

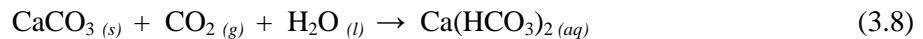


Este conjunto de reações afeta o equilíbrio iônico no interior da estrutura porosa da argamassa, resultando num decréscimo do valor do pH. Há ainda quem afirme que ocorrem reações entre os iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  - equação 3.7 - originando precipitações do carbonato de cálcio [ROQUES e GIROU, 1974].



Depois de se entender todo este conjunto de reações, facilmente se percebe que uma das características principais da reação de carbonatação é a descida do pH na estrutura porosa da argamassa, cujos valores se situavam entre os 12,5 e os 13,5, passando para valores inferiores a 9 nas zonas completamente carbonatadas [JUVEKAR *et al.*, 1973].

O excesso de  $\text{CO}_2$  em água provoca a dissolução do carbonato de cálcio em bicarbonato – equação 3.8. Esta situação pode causar problemas sérios na medida em que uma parte dos bicarbonatos de cálcio poder-se-á dissolver, enquanto a outra parte pode ligar-se ao hidróxido de cálcio, formando carbonato de cálcio – equação 3.9. Se a quantidade de  $\text{CO}_2$  for superior à necessária para manter o equilíbrio dos bicarbonatos, então ocorrerá lixiviação. Este fenómeno tem tido maior impacto na durabilidade do betão armado, podendo este ser afetado pelo ataque químico do ácido carbónico [RICHARDSON, 1988].



Portanto, a reação de carbonatação em argamassas de cal é um mecanismo controlado pela difusão e dissolução do  $\text{CO}_2$ . Se a estrutura porosa da argamassa estiver preenchida pela água, a difusão do  $\text{CO}_2$  torna-se muito lenta, atrasando a evolução da carbonatação. Naturalmente o estudo da estrutura porosa passa a ter uma grande importância, sendo esta responsável pela evolução desta reação de endurecimento das argamassas de cal.

### 3.3.2 Estrutura porosa das argamassas de cal

A precipitação do carbonato de cálcio pela reação de carbonatação altera a microestrutura das argamassas de cal, aumentando as suas características mecânicas. Esta alteração comportamental das argamassas deve-se essencialmente à modificação da estrutura porosa, que tem também grande importância a nível do transporte da humidade, da durabilidade da argamassa e da difusão do  $\text{CO}_2$ .

Quanto à sua dimensão, os poros são geralmente classificados em três intervalos: poros de adsorção ( <0,1  $\mu\text{m}$ ); poros capilares ( 0,1-100  $\mu\text{m}$ ); e poros grosseiros ( >100  $\mu\text{m}$ ), sendo ainda os

poros de adsorção classificados como microporos e os dois últimos como macroporos [THOMSON *et al.*, 2005].

Os poros de adsorção relacionam-se com a formação de compostos do tipo C-S-H, razão pela qual se encontram mais facilmente em argamassas de ligante hidráulico. Verifica-se que nestes não ocorre transporte de humidade uma vez que não estão interligados. No entanto, devido às fortes ligações das pontes de hidrogénio, é possível que se encontre água na superfície destes poros [LAWRENCE *et al.*, 2006; RODRIGUEZ-NAVARRO *et al.*, 2002].

Os poros capilares, por sua vez, formam-se entre o ligante e a interface ligante/agregado. Encontram-se interligados, permitindo o transporte de humidade e a difusão do CO<sub>2</sub>. Estes poros são responsáveis pelo desencadeamento da reação de carbonatação, cujo desenvolvimento reduz o valor do volume de vazios nas argamassas de cal. Contudo não se registam alterações significativas no diâmetro deste [PAPAYIANNI e STEFANIDOU, 2006]. Estes poros são ainda influenciados pela razão água/ligante e ligante/agregado da argamassa.

Por fim, os poros grosseiros formam-se na fase de conceção da argamassa devido à entrada de ar durante o processo de mistura dos materiais, do processo de compactação e eventualmente durante a sua secagem, pelas fendas de retração [THOMSON *et al.*, 2005].

De uma forma geral as argamassas de cal, contendo na sua maioria poros capilares e grosseiros, apresentam valores de índice de vazios superiores (> 20%) comparativamente com as de cimento (< 20%) que contêm na sua maioria microporos. Esta situação resulta das reações de carbonatação no caso das argamassas de cal e das de hidratação no caso das de cimento, que originam respetivamente a formação de compostos de estrutura menos ou mais densa [THOMSON *et al.*, 2005].

Relativamente às técnicas de caracterização da estrutura porosa, é geralmente aceite que estas devam ser efetuadas através da combinação da porosimetria de mercúrio com os métodos de processamento digital de imagens [RATO, 2006].

### **3.3.3 Difusão do CO<sub>2</sub> nas argamassas de cal**

A difusão de um gás consiste num mecanismo de transporte aleatório de moléculas no seu estado gasoso de uma região de maiores concentrações para uma de menores concentrações. Quando um elemento sólido poroso é exposto a um gás, as suas moléculas são adsorvidas numa primeira fase pela superfície exterior, sendo posteriormente transportadas pelos poros interiores por difusão. Este processo de difusão é particularmente complexo, sendo influenciado pelo diâmetro dos poros do sólido [HOUST *et al.*, 1994].

No caso concreto da difusão do CO<sub>2</sub>, os parâmetros que influenciam este processo são o diâmetro dos poros e o teor de água existente nesses mesmos poros da argamassa. Nos microporos das argamassas de cimento a difusão dá-se de forma lenta, podendo esta ser bloqueada pela presença de humidades relativas elevadas [HOUST *et al.*, 1994]. No caso das argamassas de cal a difusão dá-se

pelos macroporos, sendo esta mais rápida e apenas bloqueada no caso dos poros se encontrarem saturados. Conclui-se portanto que, relativamente à difusão do  $\text{CO}_2$ , o teor de água assume maior importância nas argamassas de cal do que nas de cimento. A difusão nestas argamassas ocorre mesmo na presença de elevados valores de humidade relativa, sendo apenas impedida na presença de água (poros saturados) devido às forças capilares. Este aspeto é extremamente importante pois é ele que permite a circulação de vapor de água pelos poros da argamassa, garantindo a durabilidade das alvenarias. O teor de água e o estado em que esta se encontra depende da humidade relativa. Para humidades relativas baixas, inferiores a 65%, não existe água no estado líquido, existindo apenas vapor de água. Para valores acima dos 95% os poros encontram-se saturados, existindo apenas água no estado líquido, enquanto entre estes dois valores existe água tanto no seu estado líquido como na forma de vapor [THOMSON et al., 2005].

Resumindo, a reação de carbonatação em argamassas de cal requer condições em que a estrutura porosa seja suficientemente aberta para permitir a difusão de dióxido de carbono e garantir que a água presente possa dissolver o  $\text{CO}_2$  e o hidróxido de cálcio. Se a estrutura porosa estiver saturada, a reação de carbonatação não ocorrerá, uma vez que não é possível a difusão do  $\text{CO}_2$ . Contudo se a estrutura porosa estiver completamente seca, a carbonatação também não se realiza, não sendo possível a dissolução do  $\text{CO}_2$ . Como tal, certos autores realizaram estudos em argamassa e verificaram que a gama onde se processa a reação de carbonatação situa-se entre os 40 e 80% de humidade relativa [SAETTA, *et al.*, 1995]. Em estudos físico-mecânicos em argamassas de cal aérea verificou-se que ocorreu endurecimento pelo menos na gama dos 50% aos 95% de humidade relativa, com teores de  $\text{CO}_2$  correntes [FARIA e MARTINS, 2011]; acima deste valor o endurecimento ficou efetivamente comprometido.

### **3.4 Técnicas de análise da composição das argamassas**

No estudo de argamassas é possível aplicar um grande número de técnicas físico-químicas de análise, tendo em conta o custo total da avaliação efetuada, bem como o espectro de aplicação, podendo este ser específico ou de caráter mais geral. Na figura 3.1 apresentam-se as técnicas mais usuais de análise da composição de argamassas antigas, nomeadamente de análise química (via húmida, cromatografia iónica e espectrofotometria de absorção atómica), análise mineralógica por difratometria de raios X (DRX), análise térmica (termogravimetria e análise térmica diferencial – TG-ATD), análise microestrutural em microscopia ótica (lupa binocular) e em microscopia eletrónica de varrimento (MEV) complementada com a microanálise de raios X por dispersão em energias (EDS) e a pesquisa de compostos orgânicos por espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier.



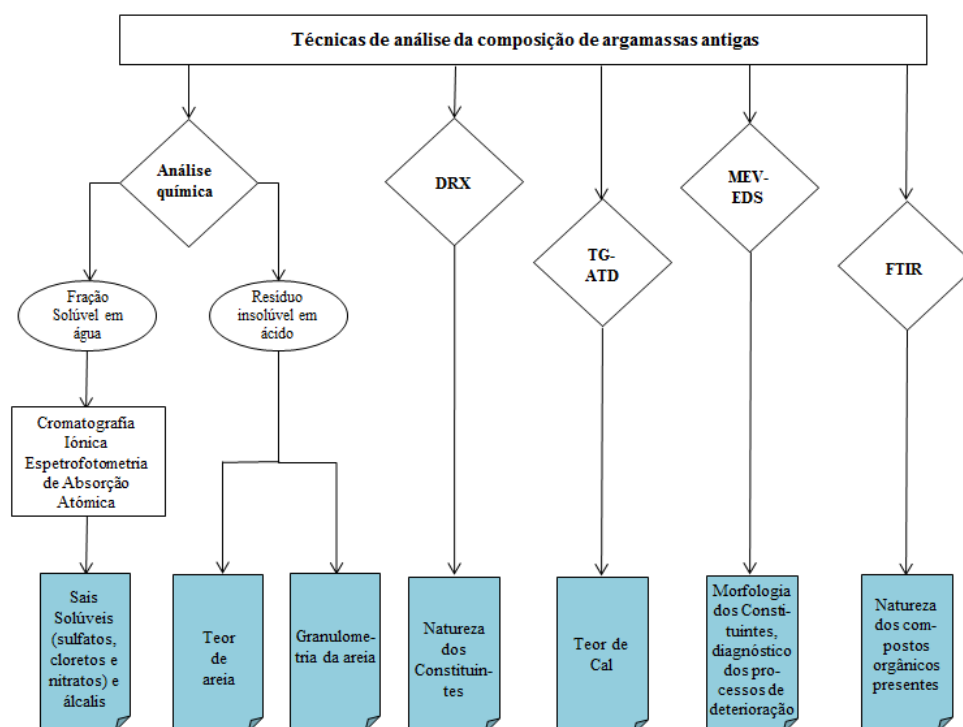


Figura 3.1 – Representação esquemática de algumas das técnicas de análise da composição de argamassas antigas [VEIGA *et al.*, 2004]

Seguidamente irão focar-se as técnicas empregues para esta dissertação e realizadas no LNEC pelo autor – análise mineralógica por difratometria de raios X e análise térmica, salientando-se as vantagens e desvantagens que cada uma das técnicas apresenta. No entanto, a caracterização das argamassas não deve ser feita exclusivamente pelos ensaios que incidam isoladamente sobre a sua composição, mas sim que sejam capazes de avaliar as suas características, como por exemplo a resistência mecânica e porosidade.

### 3.4.1 Difração de raios X

A difração dos raios X é, atualmente, um poderoso meio de investigação das substâncias cristalinas, cuja descoberta veio desempenhar um papel fundamental no esclarecimento da estrutura interna da matéria. É uma técnica que se baseia na difração dos raios X e que permite, pela análise do diagrama obtido, determinar as características estruturais e geométricas das estruturas cristalinas, identificando ainda as fases minerais ou, mesmo, a sua quantificação no material em análise [REIS, 1994].

Durante experiências com um tubo de Crookes em 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen produziu radiação eletromagnética nos comprimentos de onda correspondentes aos atualmente designados raios X. Os raios X são radiações invisíveis, muito penetrantes, de natureza

semelhante aos raios luminosos, fazendo parte do espectro eletromagnético, mas de comprimentos de onda muito pequenos, que se estendem numa vasta gama de valores da ordem dos 0,01 a 10 nm. Estes raios penetram em matéria opaca à luz visível, não são afetados por campos elétricos ou magnéticos, são refletidos, difratados, refratados e polarizados e, entre outras características, são também absorvidos diferenciadamente pela matéria. Devido ao seu pequeno comprimento de onda são altamente energéticos e, dada a ordem de grandeza dos espaçamentos reticulares dos cristais, podem atuar como redes de difração de raios X [REIS, 1994].

Os cristais podem ser considerados como agrupamentos ordenados e periódicos de átomos no espaço. Os átomos, por sua vez, quando atingidos por um feixe de raios X, difundem simultaneamente os raios. As ondas que se dissipam interferem entre elas, anulando-se, mas em certas direções reforçam-se formando uma nova frente de onda. É este o fenómeno de interferência construtiva denominado por difração. Assim, a geometria da rede cristalina é a responsável pelas direções privilegiadas de difração [REIS, 1994].

De forma a produzir-se a difração dos raios X é necessário que se satisfaça uma lei geométrica designada como lei de Bragg, que é representada de acordo com a seguinte equação:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.10)$$

onde,

- $n$  – número de ordem do espaçamento interatômico,
- $\lambda$  – comprimento de onda da radiação incidente,
- $d$  – espaçamento interatômico,
- $\theta$  – ângulo de difração

Por sua vez, esta equação implica que a difração ocorra apenas para determinados valores  $\lambda$  e  $\theta$ . No caso de se fixar o valor  $\lambda$ , isto é, radiação X monocromática, o único grau de liberdade será o  $\theta$ , implicando a alteração da posição do cristal relativamente ao feixe. Esta alteração poderá ser efetuada modificando-se a orientação do cristal por rotação ou oscilação em torno de um eixo ou ainda pela utilização de uma massa de material cristalino formada por diminutos cristais não-orientados [REIS, 1994].

Dentro dos diversos métodos experimentais de difração de raios X, a difratometria é a técnica de difração dos raios X mais empregue. Esta técnica baseia-se na introdução de uma amostra num porta-amostras plano, que se faz girar em torno dum eixo. As ampolas de raios X produzem um feixe que é colimado por um sistema de fendas sobre a amostra. Esta, por sua vez, difrata o feixe nas direções que cumprem a lei de Bragg, colimando-o por outro conjunto de fendas até entrar num sistema de contagem de radiações. Por fim, este contador envia a informação para um computador que mostra o registo difratométrico da amostra. Este método permite obter informação qualitativa,

podendo esta também ser quantitativa no caso de se dispor de padrões da composição dos materiais constituintes das amostras [REIS, 1994; VEIGA *et al.*, 2004].

No caso concreto do estudo das argamassas antigas, esta técnica é amplamente utilizada, permitindo a obtenção de informações a nível do ligante utilizado e a deteção da existência de materiais pozzolânicos e/ou de produtos de alteração. As desvantagens desta técnica resumem-se ao facto de só detetar compostos cristalinos, ser destrutiva e de não dar informação sobre as reações espaciais entre os componentes das argamassas.

### 3.4.2 Análise térmica

Para a caracterização de materiais inorgânicos as técnicas mais utilizadas são a análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (ATD), que frequentemente aparecem associadas (TG-ATD).

A análise termogravimétrica permite medir as variações de massa de forma contínua, em função da temperatura ou do tempo, de uma amostra que é aquecida ou arrefecida a uma velocidade de aquecimento ou arrefecimento constante, respetivamente. Como se pode ver pela figura 3.1 qualquer reação de ganho ou de perda de massa é registada de forma quantitativa.

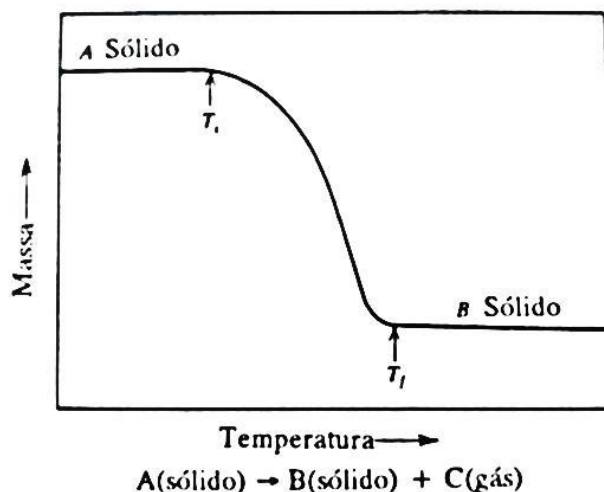


Figura 3.2 – Curva TG característica de uma reação de passo único [SANTOS-SILVA, 1994]

Entenda-se como ganho de massa qualquer reação de oxidação, carbonatação ou hidratação, enquanto perda de massa pode corresponder a reações do tipo desidratação, desidroxilação ou descarbonatação. Estes ganhos ou perdas de massa ocorrem em intervalos de temperatura que são característicos da presença de uma determinada substância. Numa reação não isotérmica de passo

único, e para uma velocidade de aquecimento uniforme, a temperatura inicial ( $T_i$ ) é maior que a temperatura final ( $T_f$ ), sendo a sua diferença ( $T_f - T_i$ ) denominada de intervalo de reação.

Uma variante deste método consiste em representar no eixo das abcissas o valor da derivada das variações de massa que se designa como análise termogravimétrica diferencial (dTG). A comparação entre as duas curvas é ilustrada na figura 3.2. Como se pode observar obtém-se uma série de picos em vez da curva de patamares, cujas áreas correspondentes são proporcionais à variação de massa na amostra. A derivada da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é igual a zero sempre que exista um patamar horizontal na curva TG associado. O máximo na curva dTG é obtido quando a curva TG tem um ponto de inflexão onde a massa está a ser perdida mais rapidamente. A curva obtida pela dTG não contém mais informação comparativamente à TG; no entanto disponibiliza-a de forma visualmente mais acessível [SANTOS-SILVA, 1994].

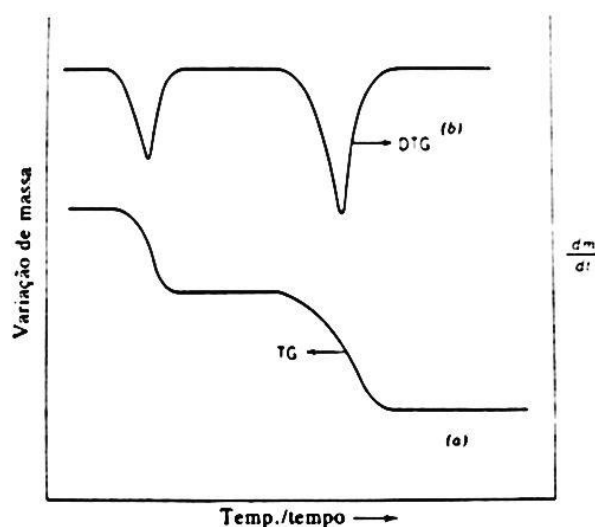


Figura 3.3 – Comparação entre as curvas de perda de massa integral a) e respetiva derivada b) [SANTOS-SILVA, 1994]

Por sua vez, a análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica que não só deteta variações de massa como também variações estruturais, como é o caso das recristalizações. Deteta portanto transformações que produzam a emissão ou absorção de calor. É uma técnica em que se efetua o registo das diferenças de temperatura entre uma substância e um material de referência ( $T_a - T_{ref}$ ) em função do tempo ou da temperatura, quando ambas são submetidas ao mesmo ciclo de aquecimento (no qual o material de referência não sofre quaisquer transformações). Estas diferenças de temperatura são provocadas pela emissão ou absorção de calor da substância em análise, tratando-se de processos exotérmicos ou endotérmicos, respetivamente [SANTOS-SILVA, 1994]. A figura 3.3 apresenta uma curva típica ATD de onde se observam quatro tipos de transições:

- I) transição de segunda ordem, em que se deteta uma variação na linha de base horizontal
- II) pico endotérmico, gerado por uma transição de fusão ou ebulição
- III) pico endotérmico, devido a uma reação de decomposição ou dissociação
- IV) pico exotérmico, provocado por uma alteração da fase cristalina

A curva ATD, além de ser característica para uma dada substância, permitindo a identificação de substâncias ativas ao calor, possibilita a obtenção de dados quantitativos a partir das áreas integradas dos picos.

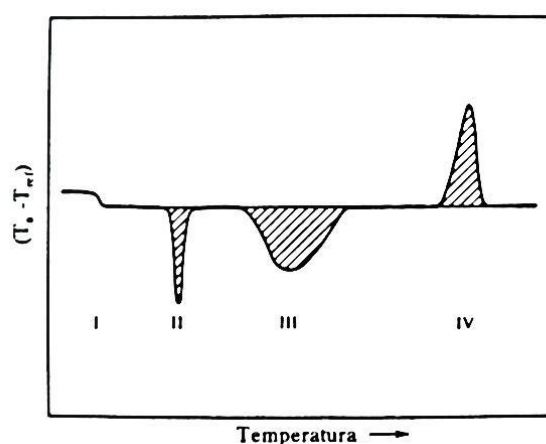


Figura 3.4 – Curva típica ATD [SANTOS-SILVA, 1994]

As técnicas de análise térmica têm desempenhado um papel importante na identificação e determinação do teor de vários constituintes presentes em argamassas. Durante o ciclo de aquecimento, os constituintes sofrem reações de decomposição em gamas de temperatura muito bem definidas e que são acompanhadas de efeitos endotérmicos na curva ATD. Contudo esta técnica apresenta algumas limitações, nomeadamente no que diz respeito à caracterização de novos constituintes ou de outros cuja composição seja desconhecida. Ainda assim, são técnicas muito utilizadas, fundamentalmente em complemento da análise por difração de raios X, em conjunto com a qual fornecem um vasto leque de informações sobre a composição das argamassas em estudo [SANTOS-SILVA, 1994; VEIGA *et al.*, 2004].

O trabalho experimental desta dissertação foi desenvolvido no LNEC, partindo de argamassas com base em cal previamente formuladas, realizadas e caracterizadas físico-mecanicamente na FCT-UNL, e inclui essencialmente técnicas de análise mineralógica por difratometria de raios X (DRX) e análise térmica (TG-ATD).

### **3.5 Argamassas de substituição e suas especificações**

As argamassas aplicadas em sistemas de revestimento de paredes são vulgarmente designadas por rebocos, sendo de utilização muito antiga em toda o mundo. Ao longo dos séculos os rebocos têm, de certa forma, cumprido funções de regularização das alvenarias, impermeabilização de fachadas, proteção das paredes contra ações externas, acabamento e suporte decorativo, adaptando-se progressivamente à evolução da tecnologia, das correntes arquitetónicas e estéticas e ainda da mão-de-obra existente [VEIGA *et al.*, 2004]. Para cumprirem estas funções que lhes estão destinadas, os rebocos devem verificar determinadas exigências funcionais:

- Proteger as paredes;
- Ser duráveis, contribuindo para a durabilidade do conjunto;
- Não prejudicar a estética do elemento, nem descaracterizar o edifício;
- Não contribuir para a degradação dos elementos pré-existentes, nomeadamente as alvenarias.

Compreende-se, portanto, que o fator essencial para que os requisitos adquiram significado é a durabilidade. Embora no limite o reboco seja uma camada sacrificial com a finalidade de garantir uma correta proteção da alvenaria, recorde-se que a degradação do revestimento arrasta em geral a degradação rápida do substrato. A durabilidade do reboco implica uma boa resistência mecânica, nomeadamente aos choques, boa coesão interna, boa aderência ao suporte e entre camadas, e uma boa resistência química, especialmente aos sais existentes nas paredes antigas. Contudo, do ponto de vista mecânico deve ser assegurado que a resistência à flexão e à compressão dos materiais a aplicar não exceda a dos materiais pré-existentes. Entre outras características necessárias para garantir a durabilidade dos rebocos destaca-se a absorção de água, que deve ser a menor possível, devendo no entanto a permeabilidade ao vapor de água ser elevada, melhorando as condições de secagem da alvenaria [HENRIQUES e FARIA-RODRIGUES, 2006; LANAS e ALVAREZ, 2003; VEIGA, 2007].

Naturalmente o estudo caso a caso destas características afigura-se apenas viável para construções de elevado interesse histórico ou arquitetónico, e por vezes não é possível para a grande maioria dos edifícios antigo, apesar da sua importância da sua preservação, em particular para os que constituem os Centros Históricos das cidades. Porém, para a maioria das paredes de alvenaria irregular nacionais, a experiência acumulada recomenda os seguintes limites apresentados no quadro 3.1 [VEIGA, 2007].

De acordo com a literatura existente verifica-se que têm sido muitos os estudos realizados neste âmbito com as argamassas de cal para efeitos de reparação. Nestes estudos tem-se recorrido desde a cal aérea e hidráulica, passando pela cal com pozolanas; em termos de cais aéreas tem-se

utilizado a cal em pó e a cal em pasta e, em termos de composição, para além da cal cálcica, também a dolomítica e a magnésiana [ARIZZI e CULTRONE, 2012a; ARIZZI e CULTRONE, 2012b; FARIA-RODRIGUES *et al.*, 2008; GAMEIRO *et al.*, 2012a; MARAVELAKI-KALAITZAKI *et al.*, 2005; MARGALHA, 2010; MASCOLO *et al.*, 2010]. Nestes estudos foram propostos traços volumétricos de 1:1 a 1:6 ligante/agregado de forma a reproduzir argamassas de composição semelhante às argamassas tradicionais, cujo objetivo principal passou pela análise das resistências mecânicas. No caso de estudos nacionais há uma clara tendência para formulações volumétricas ao traço 1:2 e 1:3. No entanto existe um défice no estudo das reações que ocorrem e dos compostos formados, que são fundamentais na compreensão do desenvolvimento das resistências mecânicas a longo prazo e da durabilidade destas argamassas.

Quadro 3.1 – Requisitos estabelecidos para as características, aos 90 dias, das argamassas de revestimento para edifícios antigos [adaptado de VEIGA, 2007]

Uso	Características Mecânicas (MPa)			Comportamento à água
	Rt [MPa]	Rc [MPa]	Ed [MPa]	CC [kg / (m <sup>2</sup> .min <sup>1/2</sup> )]
Reboco exterior	0,2 – 0,7	0,4 – 2,5	2000 – 5000	1,0 < CC < 1,5
Reboco interior	0,2 – 0,7	0,4 – 2,5	2000 – 5000	-
Juntas	0,4 – 0,8	0,6 – 3,0	3000 – 6000	1,0 < CC < 1,5

Onde, Rt – Resistência à tração; Rc – Resistência à compressão; Ed – Módulo de elasticidade dinâmico; CC – coeficiente de capilaridade.

De acordo com estes estudos a composição de referência para argamassas de cimento é a de traço ponderal 1:3 ligante/areia, com dimensão máxima das partículas de areia de 2 mm, sendo bastante rica em ligante. Para argamassas de cal deve-se utilizar menos quantidade de ligante para diminuir problemas associados à retração. A composição ideal é aquela em que o ligante preenche todos os vazios entre as partículas areia, sendo para tal utilizada o traço volumétrico 1:3 ligante/agregado na reprodução de argamassas antigas. Esta relação depende no entanto do diâmetro das partículas da areia. De notar ainda que o traço ponderal varia de acordo com a densidade relativa do ligante (varia com incorporação de pozolanas, por exemplo) e da dimensão das partículas dos agregados.

Por fim, não é demais enfatizar a importância das técnicas de preparação e aplicação das argamassas, de caráter decisivo no desempenho e durabilidade dos rebocos, com destaque para a quantidade de água de amassadura, o número e espessura das camadas, o “aperto da massa” e as respetivas condições de cura a sujeitar [VEIGA, 2007].





## 4 PLANO DA CAMPANHA EXPERIMENTAL

### 4.1 Introdução à campanha experimental desenvolvida

A presente dissertação surge no seguimento de quatro estudos distintos realizados anteriormente por Branco (2013) – que caracterizou argamassas com base em cal aérea sujeitas a condições de cura húmida e com traços distintos, Bandeira (2012) – que caracterizou as mesmas argamassas em idades mais avançadas (180 dias), Mergulhão (a publicar em 2014) – que caracterizou argamassas de cal aérea semelhantes às de Bandeira e Branco, mas sujeitas a condições de cura marítima e standard, e por Grilo (2013) – que efetuou a caracterização de argamassas com base em cal hidráulica NHL 3,5, sendo estas sujeitas a condições de cura húmida, marítima e standard.

A realização das argamassas e a sua caracterização no estado fresco, a produção dos provetes de argamassa e toda a caracterização físico-mecânica das argamassas no estado endurecido foi realizada pelos autores supramencionados e decorreu nos Laboratórios de Construção do DEC/FCT-UNL seguindo formulações e um planeamento definido pela orientadora das dissertações, Doutora Paulina Faria [FARIA, 2011]. Esta parte significativa da campanha experimental decorreu com o auxílio do Eng. Vítor Silva, da Secção de Construção e Hidráulica do DEC/FCT-UNL. Os ensaios relativos à análise química e mineralógica foram realizados nos Laboratórios do Núcleo de Materiais Metálicos do Departamento de Materiais (NMM/DM) do LNEC, alguns previamente pelo Mestre André Gameiro, bolseiro do projeto FCT *METACAL* [GAMEIRO *et al.*, 2014; GRILO *et al.*, 2014], e outros posteriormente pelo autor da presente dissertação, com o apoio do bolseiro referido e ainda do Mestre João Grilo, também bolseiro do mesmo projeto. Estes ensaios seguiram, por sua vez, um planeamento definido pelo orientador da presente dissertação, Doutor António Santos Silva e no âmbito do projeto FCT *METACAL* (PTDC/ECM/100431/2008), com base em provetes enviados da FCT UNL, após a caracterização físico-mecânica referida.

Ao longo deste capítulo apresenta-se uma descrição das várias etapas da campanha experimental, realizada na FCT UNL e no LNEC, bem como a referência às condições de cura e ensaios realizados. Apresenta-se ainda a referenciação escolhida para os provetes de forma a facilitar a identificação de cada um ao longo da leitura desta tese.

Relembra-se que o presente estudo pretende avaliar a influência do tipo de ligante, do traço, do teor de substituição de cal por metacaulino nas argamassas, das respetivas condições de cura a que foram sujeitas e ainda a evolução ao longo de idade jovens.

## **4.2 Descrição das fases experimentais envolvidas**

### **4.2.1 Produção de argamassas**

Para a caracterização das argamassas foram utilizadas 30 composições distintas, com 3 traços ponderais diferentes – 1:4, 1:8 e 1:12 para cais aéreas e 1:5 para as cais hidráulicas -, e com 6 composições distintas de ligante – substituições de cal por metacaulino nas percentagens de 0, 30 e 50% para o caso da cal aérea, e de 0, 10 e 20% para o caso da cal hidráulica natural.

### **4.2.2 Execução dos provetes**

Após as amassaduras das argamassas e o respetivo registo da sua consistência, moldaram-se provetes prismáticos de dimensões 40x40x160 (mm<sup>3</sup>) em moldes metálicos previamente montados e pincelados com um óleo descofrante em todas as faces, de forma a facilitar a sua posterior desmoldagem. De cada argamassa foram utilizados três provetes para se obter um mínimo de três valores em cada ensaio, possibilitando a determinação de um valor médio e do desvio padrão de cada parâmetro.

### **4.2.3 Condições de cura**

Todos os provetes de argamassa tiveram uma cura inicial húmida, dentro de sacos de polietileno. Após este período ou após a desmoldagem ser possível, todos os provetes de argamassas foram expostos a três ambientes de cura diferentes, que diferem entre si nas condições de T e de HR, a fim de se estudar o comportamento das diversas argamassas nesses ambientes. Dois desses ambientes foram realizados em laboratório – cura húmida (HR = 90 ± 5% e T = 21 ± 3°C) e cura standard (HR = 65 ± 5% e T = 20 ± 3°C), tendo o terceiro sido efetuado em exposição natural em ambiente marítimo, na estação experimental do LNEC no Cabo Raso, em Cascais – cura marítima. Os provetes de cada composição foram submetidos a essas condições dos 7 dias e até à idade de ensaio (28, 90 ou 180 dias de idade) [BRANCO, 2013; BANDEIRA, 2012; GRILO, 2013; MERGULHÃO, a publicar em 2014].

### **4.2.4 Planeamento dos ensaios**

Relativamente às idades de estudo para a realização de ensaios das argamassas endurecidas realizaram-se até à data caracterizações aos 28, 90 e 180 dias, sendo utilizados 3 provetes prismáticos em cada uma das idades. O primeiro ensaio foi o ensaio de determinação do módulo de elasticidade dinâmico ( $E_d$ ). Trata-se de um ensaio não destrutivo pelo que permite a utilização dos mesmos provetes no ensaio de determinação da resistência à tração por flexão ( $R_f$ ). Este último trata-se

efetivamente de um ensaio destrutivo, mas que possibilita a utilização posterior de uma das metades resultantes de cada provete do ensaio de  $R_t$  na realização do ensaio da resistência à compressão ( $R_c$ ). Como se constata da figura 4.1 sujeitou-se a segunda metade de cada provete do ensaio de  $R_t$  ao ensaio de absorção de água por capilaridade, secagem, de condutibilidade térmica e de resistência aos sulfatos, por esta ordem. De cada provete sujeito aos ensaios de  $R_c$  resultaram três partes consideradas suficientemente íntegras para a realização dos ensaios de porosidade aberta e massa volúmica aparente e porosimetria por intrusão de mercúrio. Foram reservados, secos, ensacados para evitar o contacto com o  $\text{CO}_2$  e impedir a continuidade da carbonatação, amostras de todas as argamassas, e estas foram sendo encaminhadas para o LNEC, para a realização de ensaios mineralógicos por difração de raios X e térmicos, nomeadamente de termogravimetria e térmica diferencial.

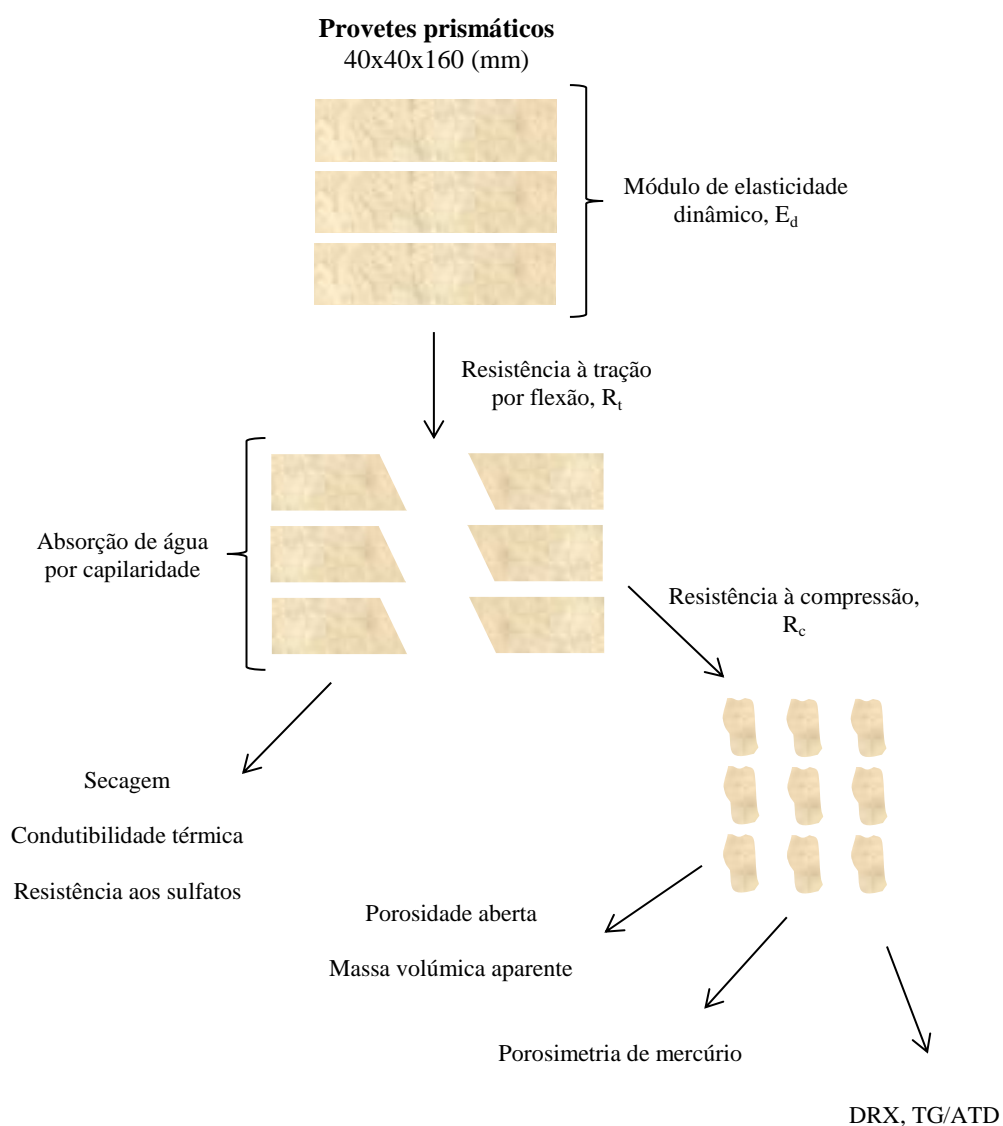


Figura 4.1 – Esquema da sequência de utilização dos provetes na campanha de caracterização experimental

### **4.3 Identificação dos provetes**

De forma a evitar a ocorrência de erros nos provetes a ensaiar e a analisar, torna-se fundamental efetuar uma identificação simples e objetiva dos provetes durante o planeamento da campanha experimental.

A complexidade e o grande número de provetes a caracterizar nesta dissertação, provenientes de argamassas realizadas no âmbito de dissertações com autores distintos, levou a que novas variáveis fossem tidas em conta e, principalmente, que a identificação fosse explícita e homogénea. Assim, criou-se uma nomenclatura que permitisse identificar cada provete em função do traço volumétrico, da percentagem de metacaulino incorporado, das condições de cura e das respetivas idades. A título de exemplo considere-se a argamassa de cal hidráulica NHL 3,5, de traço ponderal 1:5, cura húmida, sem metacaulino e a argamassa de cal aérea CL90 de cura standard, traço em massa 1:8 e com 30% de metacaulino, que terão a identificação de NHL\_1:5\_H e CL\_1:8\_St\_30Mk, respetivamente.

No quadro 4.1 apresenta-se a identificação efetuada de acordo com as características de cada provete, a data em que se realizaram os ensaios mineralógicos e o respetivo código associado. As datas e os códigos que se encontram nesse quadro foram de extrema importância, no decorrer da dissertação, para facilitar o acesso aos dados a que se teve acesso e evitar confusões com algumas repetições necessárias de ensaios feitos a amostras das mesmas argamassas/condições de cura.

Quadro 4.1 – Identificação dos provetes e ensaios de ATG e DRX realizados

Matéria Prima	Identificação	Traço Pond.	Cura	Mk (%)	28 Dias				90 Dias				180 Dias			
Cal Hidráulica NHL 3.5	NHL_1:5_H	1:5	Húmida (H)	0	TG/ATD	14-03-2012	DRX	3075	TG/ATD	02-07-2012	DRX	3160	TG/ATD	26-07-2012	DRX	3278
	10			15-03-2012		3081		06-06-2012		3165		27-07-2012		3274		
	20			13-03-2012		3078		05-06-2012		3168		31-07-2012		3273		
	NHL_1:5_St		Standard (St)	0	TG/ATD	13-03-2012	DRX	3076	TG/ATD	03-07-2012	DRX	3161	TG/ATD	01-08-2012	DRX	3277
	10			12-03-2012		3082		06-06-2012		3166		30-07-2012		3276		
	20			15-03-2012		3079		04-06-2012		3169		26-07-2012		3275		
	NHL_1:5_M		Marítima (M)	0	TG/ATD	12-03-2012	DRX	3074	TG/ATD	12-06-2012	DRX	3159	TG/ATD	26-07-2012	DRX	3271
	10			14-03-2012		3077		14-06-2012		3164		30-07-2012		3269		
	20			14-03-2012		3080		05-06-2012		3167		31-07-2012		3272		
Cal Aérea CL90	CL_1:4_H	1:4	Húmida (H)	0	TG/ATD	17-01-2012	DRX	3000	TG/ATD	31-01-2012	DRX	3012	TG/ATD	30-05-2012	DRX	3202
	30			06-12-2011		3002		31-01-2012		3056		04-05-2012		3199		
	50			15-11-2011		2904		24-01-2012		3058		27-05-2012		3196		
	CL_1:4_H	1:8		0	TG/ATD	28-11-2011	DRX	2906	TG/ATD	20-01-2012	DRX	3008	TG/ATD	02-05-2012	DRX	3194
	30			16-11-2011		2907		24-01-2012		3057		24-04-2012		3195		
	50			15-11-2011		2905		26-01-2012		3006		02-05-2012		3197		
	CL_1:4_H	1:12		0	TG/ATD	17-01-2012	DRX	2989	TG/ATD	31-01-2012	DRX	3055	TG/ATD	03-05-2012	DRX	3193
	30			18-01-2012		3004		30-01-2012		3009		27-05-2012		3201		
	50			16-01-2012		3003		01-02-2012		3011		26-05-2012		3200		
	CL_1:8_St	1:8	Standard (St)	0	TG/ATD	28-02-2012	DRX	3062	TG/ATD	06-07-2012	DRX	3180	TG/ATD	21-09-2012	DRX	3333
	30			23-03-2012		3063		03-07-2012		3181		20-09-2012		3337		
	50			20-02-2012		3064		03-07-2012		3190		21-09-2012		3341		
	CL_1:12_St	1:12		0	TG/ATD	22-03-2012	DRX	3065	TG/ATD	04-07-2012	DRX	3179	TG/ATD	21-09-2012	DRX	3340
	30			23-03-2012		3066		05-07-2012		3189		20-09-2012		3331		
	50			28-02-2012		3067		06-07-2012		3182		20-09-2012		3339		
	CL_1:8_M	1:8	Marítima (M)	0	TG/ATD	22-02-2012	DRX	3068	TG/ATD	04-07-2012	DRX	3183	TG/ATD	18-09-2012	DRX	3332
	30			23-03-2012		3069		09-07-2012		3188		18-09-2012		3336		
	50			27-03-2012		3070		09-07-2012		3184		24-09-2012		3342		
	CL_1:12_M	1:12		0	TG/ATD	28-02-2012	DRX	3071	TG/ATD	05-07-2012	DRX	3192	TG/ATD	19-09-2012	DRX	3338
	30			27-03-2012		3072		04-07-2012		3187		19-09-2012		3334		
	50			20-02-2012		3073		06-07-2012		3191		24-09-2012		3335		



## 5 FABRICO DE ARGAMASSAS E PROVETES

O fabrico de argamassas e provetes inseriu-se na primeira fase da campanha experimental, tal como referido, realizada na FCT-UNL no âmbito de dissertações de mestrado anteriores [BRANCO, 2013; BANDEIRA, 2012; GRILO, 2013; MERGULHÃO, em finalização]. Para um bom entendimento dos resultados subsequentes desta dissertação, obviando a necessidade de consulta de outros elementos bibliográficos, neste capítulo, descrevem-se as matérias-primas utilizadas, bem como os procedimentos seguidos na realização das argamassas e dos provetes.

### 5.1 Caracterização das matérias-primas utilizadas

#### 5.1.1 Cal hidráulica Natural

Na produção das argamassas de João Grilo utilizou-se uma cal hidráulica natural produzida pela *SECIL Martingança*, na fábrica da Maceira, que de acordo com o fabricante é designada segundo a norma de produto respetiva [IPQ, 2011] como EN 459-1 NHL3,5 – doravante designada por NHL. O produtor disponibilizou à Doutora Paulina Faria em Janeiro de 2012 na FCT-UNL um dos 1<sup>os</sup> lotes comercializados – Figura 5.1 b).



Figura 5.1 – Ligantes utilizados: a) cal aérea, b) cal hidráulica [BANDEIRA, 2012; GRILO, 2013]

Durante a realização das amassaduras teve-se o cuidado de manter a embalagem de cal bem fechada, sem contaminações por outros materiais e minimizando o contacto com a humidade envolvente.

O difratograma da NHL é apresentado na figura 5.2 e os compostos identificados estão apresentados no quadro 5.1.

Quadro 5.1 – Identificação dos compostos cristalinos na cal NHL

Compostos mineralógicos	Notação	Fórmula química
Larnite (ou belite)	L	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Calcite	C	$\text{CaCO}_3$
Portlandite	P	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Quartzo	Q	$\text{SiO}_2$
Aluminato de cálcio	Ac	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Sulfato de cálcio hemihidratado	B	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

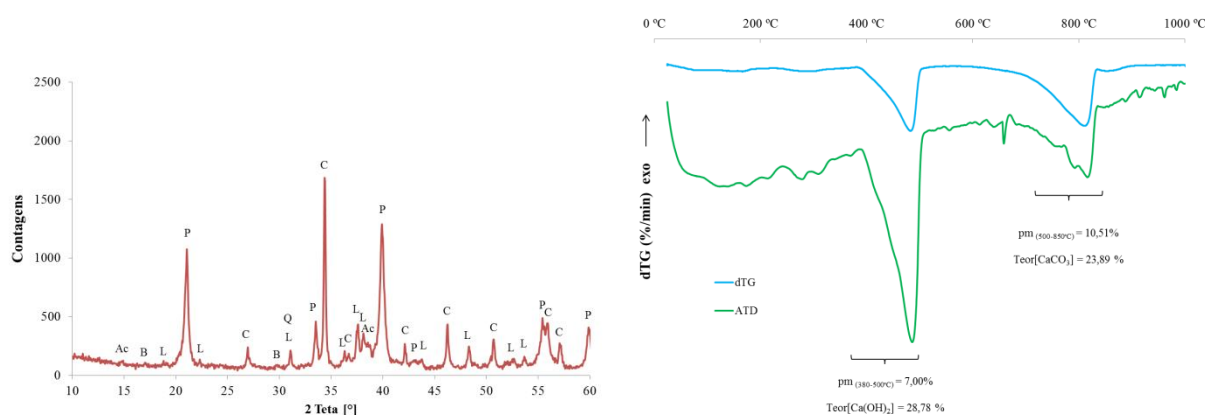


Figura 5.2 – Difratoograma e curvas dTG-ATD da cal NHL [GRILO *et al.*, 2014]

Apresentam-se também as curvas dTG e ATD que fornecem informações sobre os teores de portlandite e calcite presentes na matéria-prima. Os cálculos efetuaram-se de acordo com as seguintes equações que têm em conta a perda de massa na respetiva gama de temperatura e das massas molares da portlandite, da água, da calcite e do dióxido de carbono (com base em [GRILO *et al.*, 2014]):

$$\text{Teor} [\text{Ca}(\text{OH})_2] = \text{pm}_{380-500^\circ\text{C}} \cdot (\text{M}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} / \text{M}_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3.1)$$

Onde,

$$\text{M}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \text{M}_{\text{Ca}} + 2 \cdot \text{M}_{\text{O}} + 2 \cdot \text{M}_{\text{H}} = 40 + 2 \cdot 16 + 2 \cdot 1 = 74\text{g/mol}$$

$$\text{M}_{\text{H}_2\text{O}} = \text{M}_{\text{O}} + 2 \cdot \text{M}_{\text{H}} = 16 + 2 \cdot 1 = 18\text{g/mol}$$

$$\text{Teor} [\text{CaCO}_3] = \text{pm}_{500-800^\circ\text{C}} \cdot (\text{M}_{\text{CaCO}_3} / \text{M}_{\text{CO}_2}) \quad (3.2)$$

Onde,

$$\text{M}_{\text{CaCO}_3} = \text{M}_{\text{Ca}} + 3 \cdot \text{M}_{\text{O}} + \text{M}_{\text{C}} = 40 + 3 \cdot 16 + 12 = 100\text{g/mol}$$

$$\text{M}_{\text{CO}_2} = \text{M}_{\text{C}} + 2 \cdot \text{M}_{\text{O}} = 12 + 2 \cdot 16 = 44\text{g/mol}$$

Analisando o difratograma obtido conclui-se que a cal NHL é constituída essencialmente pelos compostos portlandite e calcite. De acordo com a curva TG verifica-se a presença de uma quantidade



considerável de calcite, que se atribui à carbonatação da cal. Deteta-se a presença de sulfato de cálcio hemihidratado, um regulador de presa, e de aluminato de cálcio, indicando que está ligeiramente hidratada. Verifica-se também a presença de constituintes como a larnite (belite) e o quartzo. A ficha técnica da NHL também pode ser consultada no anexo I.

### 5.1.2 Cal aérea

Na produção das argamassas de Tiago Branco e Duarte Mergulhão recorreu-se a uma cal aérea hidratada em pó, da marca *Lusical* e designada por H100, classificada pelo fabricante segundo a norma NP EN 459-1 [IPQ, 2011] como CL90. No quadro 5.2 apresenta-se a composição química da cal CL90 obtida por fluorescência de raios X.

Quadro 5.2 – Composição química da cal aérea (% em massa) [GAMEIRO *et al.*, 2012c]

Material	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF*
CL90	-	0,01	0,15	0,01	3,09	76,74	-	0,02	0,04	0,01	20,45

\*PF - perda ao fogo

De acordo com a norma NP EN 459-1 [IPQ, 2011] verifica-se que a cal aérea utilizada no presente estudo respeita os requisitos químicos definidos uma vez que o composto MgO assume um valor inferior a 5% em massa e o somatório dos compostos CaO e MgO é superior a 90% dos identificados no quadro 5.2 (desprezando a parcela referente à perda ao fogo).

A ficha técnica deste ligante apresenta-se no anexo I.

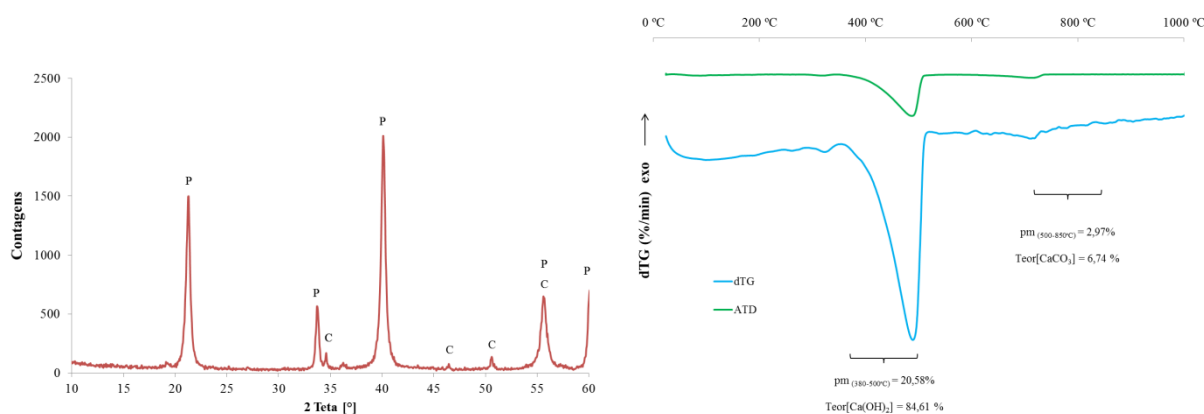


Figura 5.3 – Difractograma e curvas dTG-ATD da cal aérea CL90

Na figura 4.3 apresenta-se o difratograma da cal aérea bem como as curvas obtidas da análise térmica. Comparativamente com a cal hidráulica existe uma menor quantidade de cal carbonatada. Sendo esta uma cal aérea é natural que não se verifique a presença de silicatos de cálcio.

### 5.1.3 Metacaulino

O metacaulino utilizado é comercializado pela empresa francesa *AGS Mineraux* do grupo *Imerys* com a designação de ARGICAL-M 1200S – Figura 5.4. De acordo com o fabricante, trata-se de uma pozolana artificial obtida através da moagem e calcinação de argila caulinítica da bacia de Charentes. É um material não cristalizado, amorfo, cujas partículas apresentam uma forma lamelar e de composição genérica  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Quadro 5.3 – Composição química do metacaulino (% em massa) [GAMEIRO *et al.*, 2012c]

Material	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF*
ARGICAL M1200S	54,39	39,36	1,75	0,01	0,14	0,10	-	1,03	1,55	0,06	1,90

\*PF - perda ao fogo

A ficha técnica do metacaulino pode ser consultada no anexo I, onde se destacam as elevadas percentagens de sílica ( $\text{SiO}_2 = 55\%$ ) e de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39\%$ ) na sua composição, bem como o índice de pozolanicidade de 1400mg  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$  segundo a norma NF P 18-513:2010 [AFNOR, 2010], a distribuição granulométrica inferior a 2  $\mu\text{m}$  em cerca de 55% do material e a massa volúmica de 400kg/m<sup>3</sup>. O quadro 5.3 apresenta a composição química do metacaulino obtida por fluorescência de raios X. A perda ao fogo obteve-se pela calcinação de uma amostra a 1000°C durante 3 horas [GAMEIRO, 2012b]. Verifica-se que os resultados obtidos são praticamente idênticos aos apresentados na ficha técnica.



Figura 5.4 – Metacaulino: a) pó; b) embalagem [Autoria: André Bandeira e João Grilo]

Da análise do difratograma e das curvas (figura 5.5) obtidas pelo ensaio de análise térmica do metacaulino observa-se a ausência de calcite e portlandite, não havendo qualquer registo de perdas de massa nos intervalos onde são verificadas a desidratação da portlandite e a descarbonatação da calcite.

Observa-se no entanto um pico na curva ATD correspondente à formação da mulite, composto resultante da calcinação das argilas. Os compostos cristalinos identificados nas matérias-primas são a moscovite-Mv ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), a anatase-*Na* ( $\text{TiO}_2$ ) e o quartzo-Q ( $\text{SiO}_2$ ).

A reatividade pozolânica deve-se, entre outros fatores, à quantidade de compostos no estado amorfo presentes. Neste ensaio não é possível identificar esses compostos amorfos, mas apenas os cristalinos; no entanto a sua existência pode ser perceptível pela presença de uma banda no intervalo entre aproximadamente  $15^\circ$  e  $40^\circ 2\theta$ .

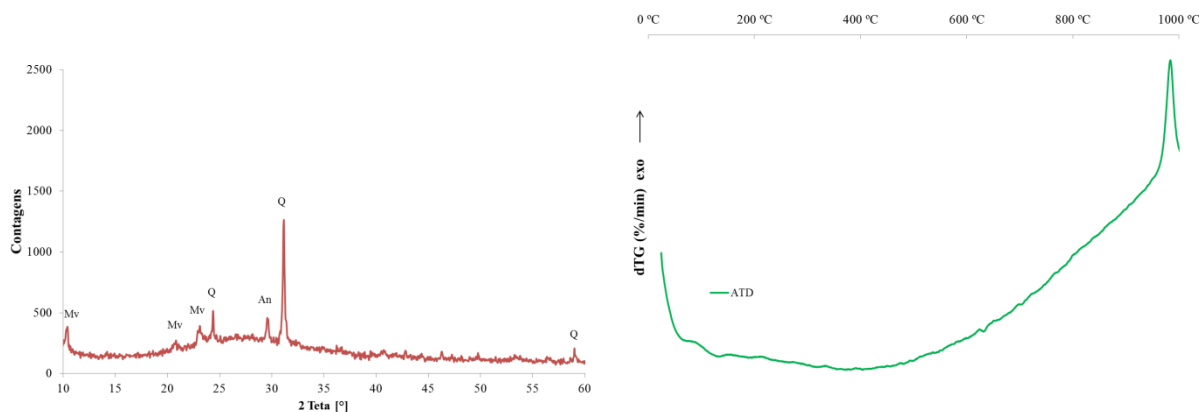


Figura 5.5 – Difratoograma e curvas dTG-ATD do metacaulino

No que diz respeito à avaliação da sua reatividade pozolânica, a mesma foi determinada no LNEC pelo ensaio de Chapelle modificado, com base na norma francesa NF P 18-513 [AFNOR, 2010]. O princípio deste ensaio assenta na medição da quantidade de hidróxido de cálcio (portlandite) fixada pelo metacaulino, após um período de 16 horas a uma temperatura de  $85 \pm 5^\circ\text{C}$ .

O ensaio teve em conta a seguinte ordem de trabalhos:

- Pesagem de 1g de metacaulino (Mk) em pó, e colocação num recipiente metálico;
- Adição de 250 ml de água destilada ao recipiente, com recurso a uma pipeta calibrada;
- Adição de 2g de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) ao recipiente;
- Colocação do recipiente em placa de agitação magnética co regulação de temperatura, devidamente tapado, com termómetro e coluna de refrigeração (Figura 5.6a);
- Ligação do aquecimento da placa de agitação magnética até se atingir uma temperatura de  $85 \pm 5^\circ\text{C}$ ;
- Manter em agitação magnética e com a respetiva temperatura durante 16 horas;
- Após período de aquecimento, manter a agitação contínua até arrefecer e atingir a temperatura ambiente;
- Preparação de uma solução de sacarose de 250ml (60g de sacarose dissolvida em 250ml de água destilada) – Figura 5.6b, e posterior adição ao conteúdo do copo de precipitação metálico; agitação durante 15 minutos – Figura 5.6c;

- Filtragem de cerca de 200ml da solução obtida anteriormente – Figura 5.7a;
- Titulação de 25ml da solução filtrada, utilizando uma bureta com solução de ácido clorídrico (HCl 0,1M), e a fenolftaleína como indicador de pH – Figura 5.7b;
- Os volumes de HCl utilizados nas titulações realizadas são utilizados para o cálculo da quantidade de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) fixado pelo Mk (equação 5.1).



Figura 5.6 – Ensaio de Chapelle modificado: a) Montagem do ensaio; b) Solução de sacarose em agitação; c) Mistura das soluções de sacarose e de Mk + CaO [PASCOAL, 2012]

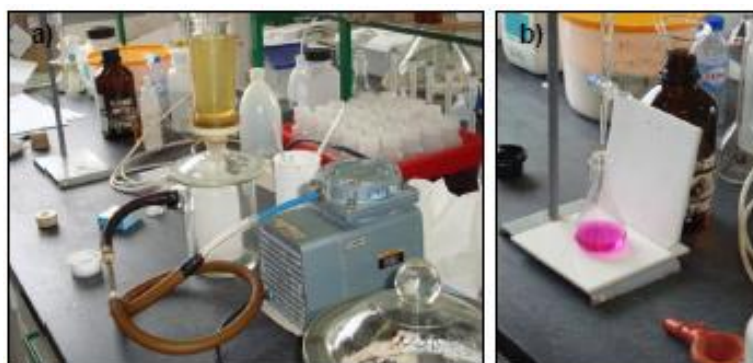


Figura 5.7 – Ensaio de Chapelle modificado: a) Filtragem; b) Titulação [PASCOAL, 2012]

O cálculo da quantidade de hidróxido de cálcio fixado pelo metacaulino obtém-se de acordo com a equação 5.1 [AFNOR, 2010]. De notar ainda que a norma NF P18-513 refere que os resultados entre duplicados não devem ter uma variação superior a 10%.

$$\text{mg de Ca(OH)}_2 \text{ fixado} = 2 \times \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times \frac{74}{56} \times 1000 \quad (5.1)$$

Onde,

$V_1$  – corresponde ao volume de ácido clorídrico obtido pela titulação correspondente ao ensaio “em branco” – ensaio com a realização do procedimento descrito mas sem a adição de metacaulino, e apenas efetuado com óxido de cálcio; volume este que deve respeitar a condição:  $(56/2) \times V_1 \leq 1000$ ;

$V_2$  – corresponde ao volume de ácido clorídrico obtido pela titulação correspondente ao ensaio com o procedimento descrito – com metacaulino e CaO.

Tendo em conta os volumes de HCl utilizados nas titulações dos ensaios realizados, apresentam-se de seguida os resultados obtidos:

Quadro 5.4 – Valores obtidos no ensaio de Chapelle modificado com o metacaulino ARGICAL M-1200S

Ensaio	Reatividade Pozolânica mg $\text{Ca(OH)}_2$ /g de Mk	Média (mg $\text{Ca(OH)}_2$ /g de Mk) e desvio padrão
1	1493	1395 ± 102
2	1403	
3	1290	

Num outro trabalho, Ferraz (2012) obteve um valor de 1320mg  $\text{Ca(OH)}_2$  fixado por grama de metacaulino, próximo do valor obtido no LNEC.

#### 5.1.4 Agregado

Para a preparação de argamassas utilizou-se como agregado uma mistura de areias siliciosas lavadas e de diferentes granulometrias. Esta mistura foi utilizada nas argamassas realizadas no âmbito dos projetos FCT *METACAL* e *LIMECONTECH*. A mistura de areias utiliza um traço volumétrico de 1:1,5:1,5 de APAS12 (areia de granulometria mais grossa), APAS20 (areia de granulometria intermédia) e APAS30 (areia de granulometria mais fina), respetivamente – Figura 5.8.



Figura 5.8 – Areias areipor: a) APAS12; b) APAS20; c) APAS30 [Autoria: André Bandeira e João Grilo]

As areias foram adquiridas em areeiro no seu estado seco. Esta mistura é maioritariamente constituída por quartzo (Q), encontrando-se alguns vestígios de feldspato (F), como se pode observar da análise por DRX efetuada no LNEC – Figura 5.8.

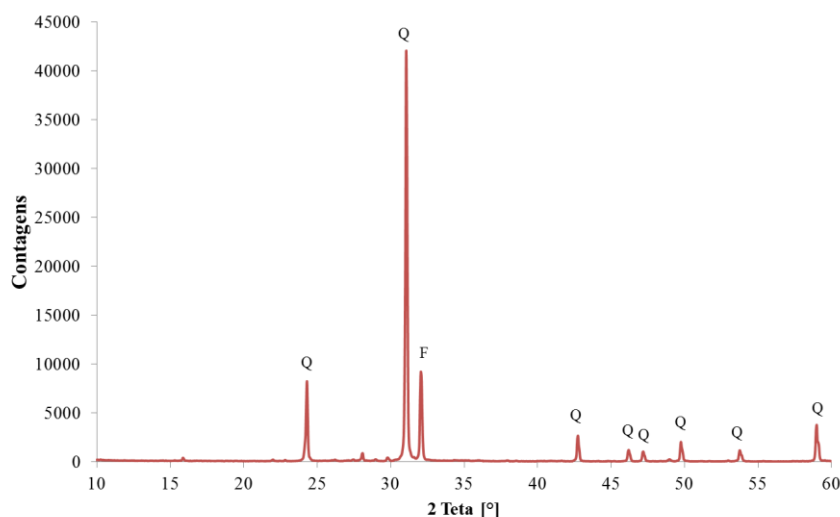


Figura 5.9 – Difratograma da mistura de areias

#### 5.1.4.1 Análise granulométrica das areias

No âmbito dos projetos *METACAL* e *LIMECONTECH* realizou-se no LNEC a determinação da granulometria das areias tendo como base a norma NP EN933-1:2000 [IPQ, 2000]. A análise granulométrica realizou-se através do processo de peneiração, que utiliza uma série de peneiros de granulometria conhecida e que se apresenta no quadro 4.4. O equipamento mecânico responsável pela peneiração é o agitador de peneiros.

Quadro 5.5 – Série de peneiros utilizados no ensaio de determinação da análise granulométrica [adaptado de MASSENA, 2011]

Abertura da malha (mm)		
APAS 12	APAS 20	APAS 30 e Mistura de Areias
4,75	4,75	4,75
2,36	2,36	2,36
1,7	1,7	1,7
1,18	1,18	1,18
0,85	0,85	0,85
0,71	0,71	0,71
0,6	0,6	0,6
	0,5	0,5
	0,425	0,425
		0,3
		0,25
		0,212
		0,15

Este ensaio foi levado a cabo para aferir as características relativas à dimensão dos grãos de cada tipo de areia e da mistura, uma vez que a granulometria de um agregado é definida pela distribuição das percentagens das partículas de determinadas dimensões que compõem o agregado [SOUSA-COUTINHO, 2012]. Este ensaio permite determinar as curvas granulométricas dos agregados, a sua máxima e mínima dimensão e o módulo de finura. Entenda-se como máxima dimensão a menor dimensão de malha de um peneiro por onde passa uma quantidade de material igual ou superior a 90% e como mínima dimensão a maior dimensão de malha de um peneiro por onde passa uma quantidade de material igual ou inferior a 5%. O módulo de finura corresponde à soma das percentagens totais retidas em cada peneiro da série, com exceção do peneiro de malha 0,075mm, e valor este que é dividido por 100. De acordo com a figura 5.10 verifica-se que o acumulado da massa dos agregados retidos em cada peneiro permite obter a curva granulométrica de cada agregado numa percentagem de massa de material acumulado passado em função de cada peneiro por onde o agregado passou.

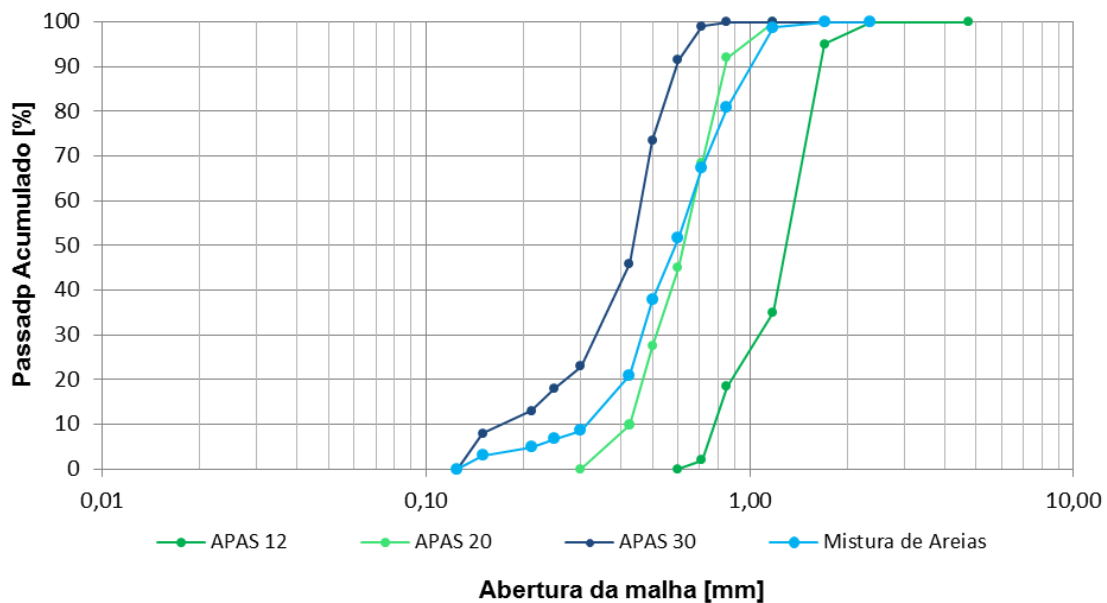


Figura 5.10 – Curvas granulométricas de cada areia e da mistura de areias

#### 5.1.4.2 Baridade

A determinação da baridade dos agregados e restantes constituintes secos das argamassas realizou-se segundo a norma NP EN 1097-3:2000 [IPQ, 2002b], que assenta na determinação da massa do material seco que preenche um recipiente de capacidade conhecida. Determinada a baridade, torna-se possível traduzir o traço volumétrico de uma argamassa num traço ponderal, permitindo a posterior reprodução da quantidade exata das dosagens dos materiais a usar em laboratório.

Numa primeira fase procede-se à determinação do volume do recipiente, de massa  $m_0$ , preenchendo-o de seguida com água a temperatura conhecida  $t_a$  – ver quadro 5.6. O cimo do recipiente deve então ser coberto com uma placa de acrílico, de massa  $m_1$ , com o cuidado de garantir que não



existem quaisquer bolhas de ar na superfície de contacto entre a água e a placa de acrílico, pesando-se o conjunto, massa  $m_2$ , no final. O volume do recipiente é então obtido pela seguinte equação:

$$V = \frac{[m_2 - (m_1 + m_0)]}{\rho} \quad (5.2)$$

Onde,

V – volume do recipiente, em dm<sup>3</sup>

$m_0$  – massa do recipiente, em g

$m_1$  – massa da placa de acrílico, em g

$m_2$  – massa do recipiente cheio de água tapado com placa de acrílico

$\rho$  – massa volúmica da água a temperatura  $t_a$ , em g/cm<sup>3</sup>

Quadro 5.6 – Massa volúmica da água em função da temperatura [adaptado de GRILO, 2012]

Temperatura da água, $t_a$ (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
10	0,9997
15	0,9991
23	0,9976

Após a determinação do volume do recipiente coloca-se o mesmo de modo a que o bordo inferior do funil de sólidos permaneça a 73 mm do seu topo (figura 5.11a). Procede-se ao preenchimento do recipiente com o respetivo material a ensaiar. Verifica-se que se forma um cone no topo (figura 5.11b), devendo-se retirar o excesso de material rasando-o com uma régua metálica (figura 5.11c). Note-se que não se deve compactar o material do recipiente durante a remoção do excesso de material. Efetua-se a pesagem do conjunto, de massa  $m_3$ , obtendo-se por fim a baridade do material de acordo com a seguinte expressão:

$$Ba = \frac{[m_3 - m_0]}{V} \quad (5.3)$$

Onde,

Ba – baridade, em g/cm<sup>3</sup>

$m_0$  – massa do recipiente, em g

$m_3$  – massa do recipiente cheio com o material, em g

A balança utilizada para a pesagem dos materiais tem uma precisão de  $1 \times 10^{-4}$ g. Realizaram-se três medições de baridade para cada material, sendo a baridade final a média dos três valores. No quadro 5.7 encontram-se os valores obtidos da baridade dos diversos constituintes das argamassas.





Figura 5.11 – Determinação da baridade: a) enchimento do recipiente; b) cone formado no topo do recipiente; c) remoção do material em excesso com recurso a régua metálica [Autoria: André Bandeira e João Grilo]

Quadro 5.7 – Valores de baridade dos constituintes [BANDEIRA, 2012; GRILO, 2013]

Baridade dos constituintes (g/cm <sup>3</sup> )	
Cal hidráulica NHL 3,5	0,846
Cal aérea CL90	0,362
Metacaulino	0,294
APAS 12	1,412
APAS 20	1,405
APAS 30	1,388
Mistura de areias	1,463

## 5.2 Preparação de argamassas

A preparação de argamassas teve como base a norma EN 1015-2 [CEN, 1998], norma esta que no entanto se destina a argamassas de cimento. Como tal, o procedimento adotado difere ligeiramente do apresentado na mesma, nomeadamente a nível do tempo de amassadura que, é tradicionalmente, um dos segredos de uma boa argamassa de cal aérea, e o vigor, naturalmente [FARIA-RODRIGUES, 2004]. O procedimento adotado foi definido no âmbito do projeto FCT *METACAL* [FARIA, 2011].

Para uma melhor identificação das argamassas e das variáveis analisadas ao longo do trabalho recorreu-se a designações próprias que sumarizam as suas composições em termos de percentagens de metacaulino, traços volumétricos, condições e idades de cura, tal como se observou no capítulo 4 – quadro 4.1.

### 5.2.1 Amassaduras

Numa balança de precisão de 0,1g efetua-se a pesagem dos componentes sólidos da argamassa, sendo estes de seguida colocados na cuba da misturadora – Figuras 5.12a) e 5.12b). Os materiais devem estar secos e limpos, de modo a evitar impurezas ou a alteração do teor de água da argamassa preparada. Durante a mistura mecânica liberta-se uma certa quantidade de pó. Para minimizar essa quantidade procede-se a uma mistura prévia, manual com auxílio de uma colher de pedreiro. De seguida coloca a misturadora mecânica em funcionamento durante 150 segundos. Nos primeiros 15-30 segundos adiciona-

se a água e amassadura com recurso à proveta graduada – Figura 5.12c). Findos os 150 segundos de amassadura desliga-se a misturadora para raspar os bordos e fundo da cuba, procurando envolver todo o material. A misturadora é colocada novamente em funcionamento durante mais 30 segundos. Finalizado este tempo dá-se o processo de amassadura por concluído – Figura 5.12d).

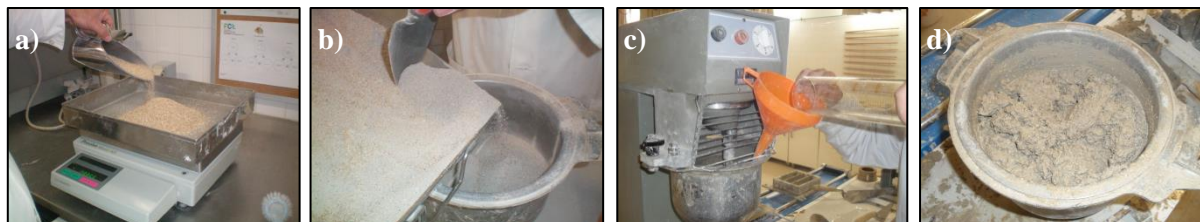


Figura 5.12 – Etapas da produção de argamassas: a) pesagem dos constituintes; b) colocação de material homogeneizado em cuba; c) adição de água; d) aspeto final da argamassa [BANDREIRA, 2012; GRILO, 2013]

### 5.2.2 Consistência por espalhamento

Com a argamassa ainda no seu estado fresco e concluída a amassadura, avaliou-se a influência da água na sua trabalhabilidade, pelo ensaio de consistência por espalhamento das argamassas, sendo esta determinada de acordo com a norma EN 1015-3 [CEN, 1998]. O valor que este ensaio fornece traduz-se numa quantificação da fluidez das argamassas frescas, dando informação sobre a deformabilidade dessa argamassa quando submetida a determinado tipo de tensão [FARIA-RODRIGUES, 2004].

O ensaio é feito com recurso a uma mesa de espalhamento com molde tronco-cónico, pilão para compactação da argamassa e craveira para medição dos diâmetros da argamassa na mesa de espalhamento. Relativamente aos valores de espalhamento, procuram-se argamassas que se apresentem trabalháveis e com espalhamentos da ordem dos  $150 \pm 10$  mm. Os utensílios utilizados podem ser observados na figura 5.13, bem como as diferentes fases da ensaio.

O ensaio inicia-se com o humedecimento dos utensílios incluindo a superfície onde se coloca o molde de seguida. A argamassa é colocada no molde em duas camadas, sendo cada uma compactada com 10 pancadas do pilão. Procede-se à regularização da superfície do molde com uma colher de pedreiro, retirando os excessos de argamassa. Antes de se retirar o molde deve-se certificar que este encontra-se limpo na sua parte exterior bem como a mesa de espalhamento. Retira-se cuidadosamente o molde na vertical, dando-se 15 pancadas em 15 segundos rodando a manivela da mesa. Por fim efetua-se a medição dos diâmetros de espalhamento da argamassa em duas direções perpendiculares registando-se a média desses dois valores em mm.

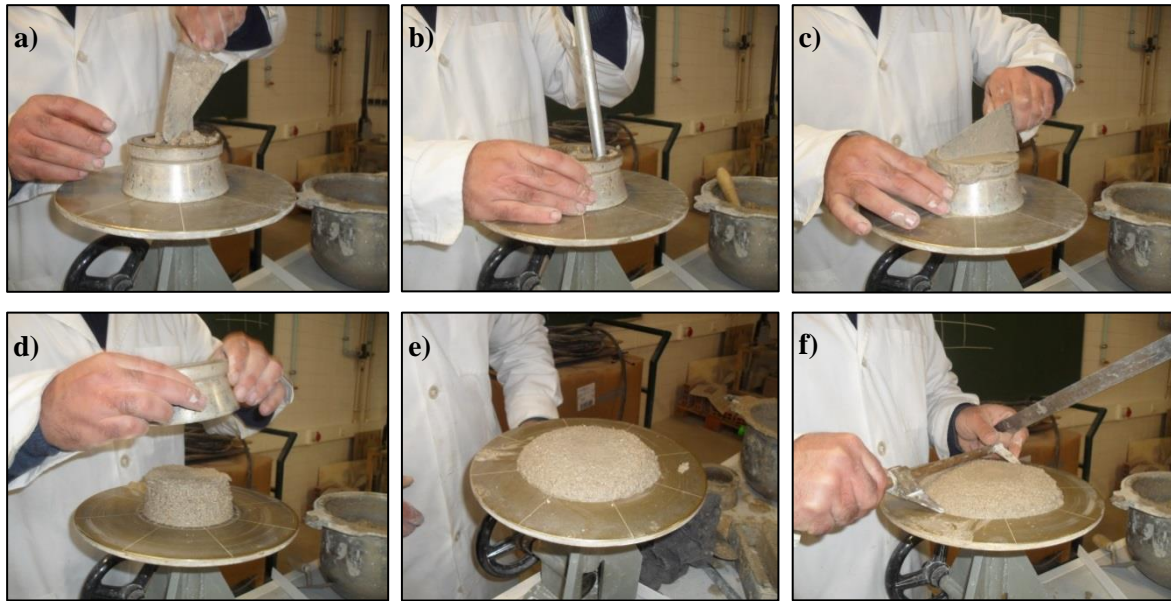


Figura 5.13 – Ensaio de consistência por espalhamento: a) enchimento do molde; b) compactação; c) regularização da superfície; d) remoção do molde; e) introdução de pancadas; f) medição do espalhamento [GRILO, 2013]

### 5.3 Execução de provetes

Para a obtenção de resultados coerentes em toda a gama de ensaios realizada, torna-se fundamental levar a cabo um procedimento de execução de provetes que seja exatamente o mesmo ao longo de toda a produção dos mesmos, medida que se adota igualmente nos ensaios realizados.

Para a execução destes trabalhos realizaram-se provetes prismáticos em moldes metálicos com três compartimentos horizontais, cada um com secção transversal de 40mm x 40mm e altura de 160mm, e realizados segundo a norma EN 1015-11 [CEN, 1999].



Figura 5.14 – Fases da execução de provetes: a) moldagem e compactação; b) nivelamento dos provetes; c) desmoldagem no final do segundo dia de cura inicial [GRILO, 2013]

O procedimento adotado inicia-se com a limpeza e aplicação de lubrificante nos moldes. O óleo mineral é aplicado em todas as faces e com a finalidade de facilitar a posterior desmoldagem. A argamassa já preparada de acordo com o supramencionado é colocada nos moldes em duas camadas, sendo cada molde posicionado no compactador mecânico – figura 5.14a). A primeira camada deve preencher cerca de metade de cada compartimento do molde, sendo esta se seguida compactada com 20 pancadas. A segunda camada, depois de preencher os compartimentos do molde na sua totalidade, é novamente compactada com outras tantas 20 pancadas. De seguida retira-se o molde do compactador mecânico e rasa-se a superfície com auxílio da colher de pedreiro num movimento tipo serra – figura 5.14b).

Depois de se nivelar a superfície livre dos provetes, passam a estar prontos para cura.

## **5.4 Condições de cura**

Todos os provetes foram colocados dentro de sacos de polietileno fechados após moldagem, em ambiente de laboratório, onde permaneceram durante 5-7 dias, sendo garantido dessa forma uma cura húmida. Todas as argamassas de cal hidráulica natural foram desmoldadas ao fim de 2 dias em saco de plástico (figura 5.14c); as argamassas de cal aérea e metacaulino foram desmoldadas ao fim de 5 dias; as restantes argamassas de cal aérea que após 5 dias ainda se encontravam por endurecer foram retiradas do saco de plástico e deixadas em ambiente de laboratório controlado de 65% de humidade relativa (HR) e temperatura (T) de 20°C durante 1 a 2 dias e então desmoldadas. Findos os 7 dias de cura inicial colocaram-se os provetes em três condições de cura definidas.

Pretende-se aferir se e em que medida diferentes condições de cura resultam em diferentes comportamentos das argamassas. Das três condições de cura diferentes definidas, dois desses ambientes são realizados em laboratório e um em exposição natural. Os provetes permaneceram nessas condições dos 7 dias até à idade de ensaio, isto é, 28, 90 ou 180 dias de idade.

Constatou-se logo na fase inicial (cura em saco de polietileno) que as argamassas de cal aérea com metacaulino tiveram um endurecimento mais rápido do que as sem metacaulino, verificando-se uma clara diferença na influência do metacaulino na capacidade de endurecimento.

### **5.4.1 Cura Standard**

A cura standard (St) é considerada como uma cura de referência. Os provetes foram dispostos na sala de cura controlada da Secção de Construção e Hidráulica do Departamento de Engenharia Civil da FCT-UNL, onde estão impostas condições de humidade relativa e temperatura controladas, ou seja,  $HR = 65 \pm 5\%$  e  $T = 20 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  – figura 4.15a).

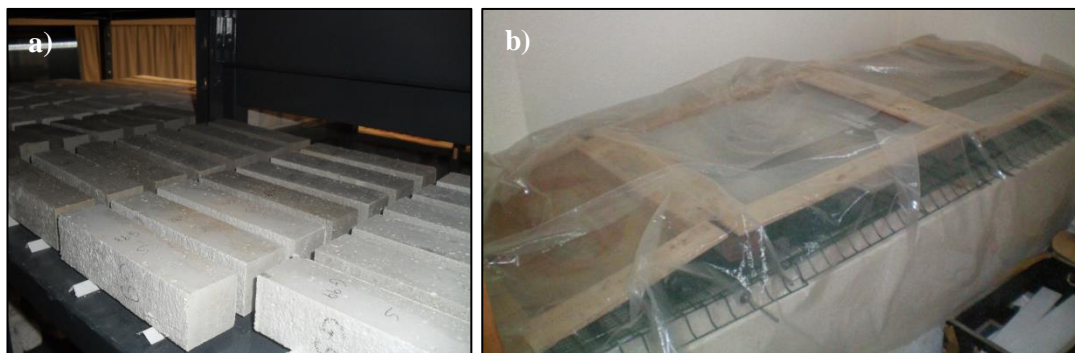


Figura 5.15 – Câmaras de cura: a) Standard; b) Húmida [BANDEIRA, 2012; GRILO, 2013]

### 5.4.2 Cura Húmida

Esta cura teve o intuito de avaliar o efeito do aumento da humidade relativa. Neste caso os provetes foram colocados numa câmara de cura húmida da Secção de Construção e Hidráulica do de DEC-FCT-UNL (figura 5.15b). Esta câmara consiste numa cuba de grandes proporções preenchida no fundo com água. Ao longo da parede em altura da câmara existem grelhas que vão suportar os provetes, sendo o topo coberto por um filme plástico de polietileno de forma a evitar a evaporação da água. Estas condições permitem obter-se  $90 \pm 5\%$  de humidade relativa e uma temperatura de  $21 \pm 3^\circ\text{C}$ . No anexo II encontram-se os dados relativos à temperatura e humidade relativa que foram monitorizados nesta câmara durante um certo tempo do período de cura (11 de Novembro a 15 de Dezembro de 2011).

### 5.4.3 Cura Marítima

Parte dos provetes foram expostos a ambiente natural fortemente marítimo a cerca de 25 m do mar, com aspersão de água salgada e contacto com nevoeiro salino. Esta cura decorreu na estação experimental do LNEC que se situa no Cabo Raso, em Cascais.

Na figura 5.16d observa-se que os provetes estão colocados na vertical, sobrelevados ligeiramente na base e com o topo superior protegido. Para tal recorreu-se a um suporte específico que mantivesse os prismas na posição pretendida – figura 5.16a. Observa-se na imagem 5.16b, que se procedeu à colocação de prismas de madeira com idêntica dimensão aos provetes na periferia exposta ao mar, por forma a garantir uma maior homogeneidade na contaminação dos provetes. Este procedimento adotado foi definido no decorrer do projeto *METACAL* [FARIA, 2011], de forma a minimizar problemas ocorridos em trabalhos anteriores [MASSENA, 2011] devido a condições meteorológicas extremas que decorreram com as argamassas ainda muito frescas, no caso em questão chuva forte com granizo.

Os dados climáticos referentes a esta cura podem ser consultados no anexo II entre 2 de fevereiro e 24 de julho de 2012.



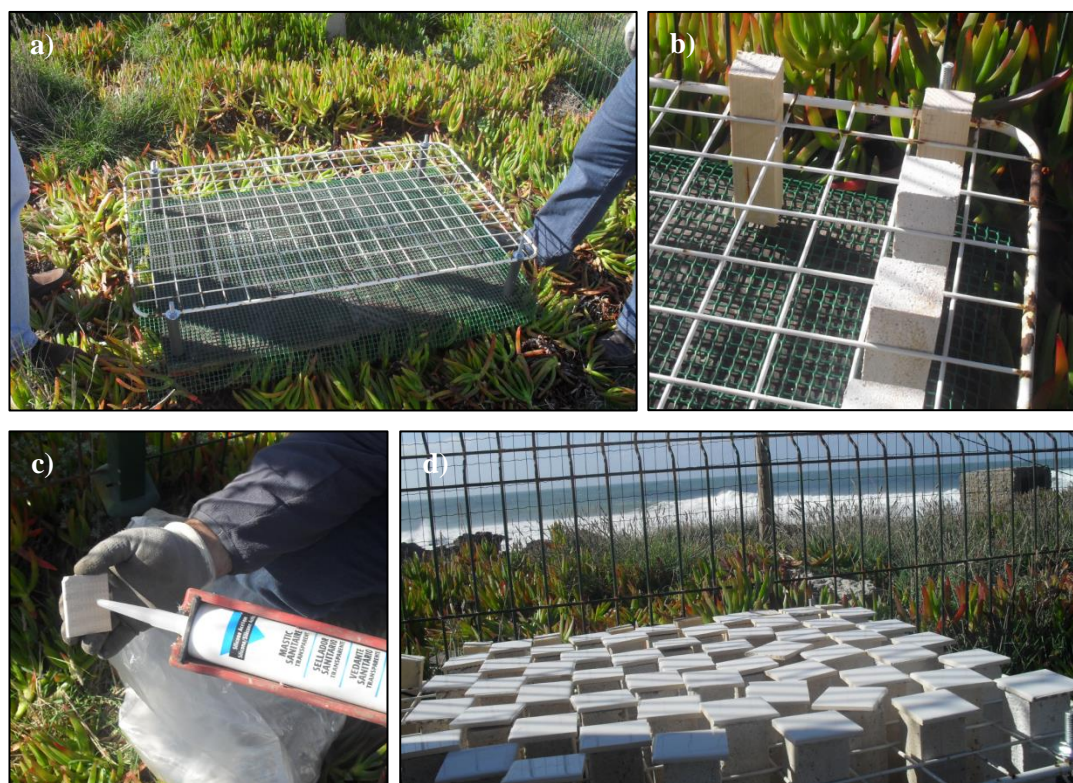


Figura 5.16 – Estação experimental do LNEC: a) suporte para prismas; b) colocação de prismas; c) colocação de proteção no topo dos provetes; d) aspeto dos provetes na estação experimental [Autoria: João Grilo]

## 6 PROCEDIMENTOS DE ENSAIOS REALIZADOS NAS ARGAMASSAS

De acordo com os ensaios enunciados no subcapítulo 4.2.4, apresentam-se neste capítulo os respetivos procedimentos.

Recorde-se que os ensaios físico-mecânicos foram realizados nos Laboratórios de Construção do DEC/FCT-UNL no âmbito das dissertações de Branco (2013), Bandeira (2012), Grilo (2013) e Mergulhão (a publicar em 2014), de acordo com o definido no âmbito do projeto METACAL [FARIA, 2011]. Os ensaios relativos à análise química e mineralógica foram realizados nos Laboratórios do Núcleo de Materiais Metálicos do Departamento de Materiais (NMM/DM) do LNEC, pelo autor desta dissertação e com o apoio do bolseiro André Gameiro. Estes últimos serão descritos com maior detalhe, enquanto os restantes ensaios realizados, embora com menor detalhe, também serão descritos de forma ao leitor poder acompanhar a análise de resultados sem necessidade de consultar bibliografia complementar.

### 6.1 Determinação do módulo de elasticidade dinâmico

O ensaio de determinação do módulo de elasticidade dinâmico é muito sensível ao teor de humidade dos provetes; nomeadamente teores elevados de humidade condicionam a obtenção de resultados coerentes de módulo de elasticidade dinâmico. Assim, para uma maior uniformização do teor de humidade das argamassas e principalmente pelo risco de pluviosidade na cura M, procedeu-se, nas 24 horas prévias ao início dos ensaios, à colocação dos provetes de todas as curas na sala de cura Standard, juntamente com os que já aí se encontravam. Recorde-se que as condições desta sala são de  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  de T e  $65 \pm 5\%$  de HR, respetivamente.



Figura 6.1 – Equipamento *ZEUS Resonance Meter* para medida do módulo de elasticidade [Autoria: André Bandeira e João Grilo]

O módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca dos materiais e relaciona-se com a elasticidade de um material, tal como o próprio nome indica, fornecendo informações acerca da sua

deformabilidade e rigidez. O estudo desta propriedade das argamassas torna-se fundamental no caso da aplicação das argamassas em edifícios antigos, onde o valor do módulo de elasticidade destas argamassas deve estar dentro dos intervalos recomendados, tendo em vista a compatibilidade com o suporte e a prevenção da introdução de tensões que possam vir a danificá-lo [VEIGA *et al.*, 2004].

O ensaio de determinação do módulo de elasticidade dinâmico efetuou-se com base na norma NP EN 14146:2006 [IPQ, 2006], definida para pedra natural, através da medição da frequência de ressonância fundamental, utilizando um equipamento específico *ZEUS Resonance Meter* – figura 6.1.

Procedeu-se à medição da massa dos provetes no dia de ensaio, admitindo-se dimensões de 40mm x 40mm x 160mm e introduzindo-se esses valores no *software* associado ao aparelho de medição de frequência. Colocou-se o provete a ensaiar centrado sobre o suporte, com o gerador de vibração e a extremidade recetora em contacto com o provete, aplicando a mesma intensidade de força aplicada nas duas extremidades do provete. O equipamento emite uma frequência por parte do vibrador que provoca uma vibração longitudinal no provete, sendo esta recebida na extremidade recetora. Determinou-se o módulo da elasticidade segundo a equação 4.4, pelo *software* quando atingidas as condições de ressonância (amplitude máxima, que corresponde à frequência mais baixa).

O módulo de elasticidade dinâmico calculou-se a partir da equação 6.1:

$$E_d = \frac{4 \times L^2 \times F^2 \times \rho \times 10^{-6}}{g} \quad (6.1)$$

Onde,

$E_d$  – módulo de elasticidade dinâmico (MPa)

$L$  – comprimento do provete (m)

$F$  – frequência de ressonância longitudinal (Hz)

$\rho$  – massa volúmica (N/m<sup>3</sup>)

$g$  – aceleração da gravidade (9,8 m/s<sup>2</sup>)

Efetuou-se um mínimo de quatro determinações de valores de  $E_d$  para cada provete, alternando o topo em contacto com o emissor e as faces de apoio. Quando obtidas diferentes gamas de valores, torna-se necessário efetuar uma posterior análise, comparando-se valores de idades anteriores ou de argamassas semelhantes com valores de resistência mecânica semelhante para uma seleção da gama de valores correta. Por fim calculou-se a média dos três provetes de cada argamassa e o respetivo desvio padrão.

Tratando-se de um ensaio não-destrutivo, todos os provetes, depois de ensaiados, foram utilizados nos ensaios de resistência mecânica.



## 6.2 Resistência à tração por flexão

Determinado o módulo de elasticidade dinâmico, procede-se à determinação da resistência à flexão ( $R_t$ ) dos mesmos provetes empregues no ensaio de módulo de elasticidade dinâmico. O ensaio de  $R_t$  realizou-se às idades de 28, 90 e 180 dias para a avaliação do comportamento das resistências mecânicas dos provetes ao longo do tempo.

A metodologia deste ensaio é realizada de acordo com a norma EN 1015-11:1999/A1:2006 [CEN, 2006], a qual se baseia na aplicação de uma carga pontual a meio do comprimento da face superior do provete, estando a face inferior apoiada em dois pontos que distam 100 mm entre si. A rotura irá ocorrer pela face tracionada.

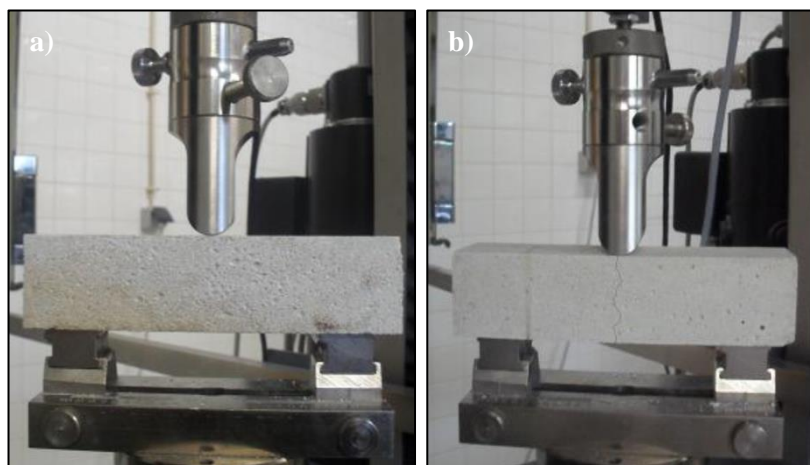


Figura 6.2: Ensaio de resistência à tração por flexão: a) antes de rotura; b) após rotura [GRILO, 2013]

Foi utilizada uma máquina de tração, ZWICK Z050 com uma célula de carga de 2 kN. Introduziu-se no *software* as dimensões e massas dos provetes e colocou-se o provete sobre os apoios, com a face mais rugosa disposta lateralmente (garantindo a perpendicularidade do provete). Aplicou-se a carga sem choque a uma velocidade tal que a rotura ocorresse entre 30 e 90s – figura 6.2.

A resistência à flexão de cada provete determinou-se de acordo com a equação 6.2:

$$R_t = 1,5 \times F_t \times \frac{l}{b \times d^2} \times 10^3 \quad (6.2)$$

Onde,

$R_t$  – resistência à tração por flexão (MPa)

$F_t$  – carga de rotura de tração por flexão (kN)

$l$  – distância entre pontos de apoio (mm)

$b$  – espessura do provete flexão dos provetes em estudo vai = 40 (mm)

$d$  – comprimento do provete ( 100 mm)

O resultado da resistência à tração por flexão vai corresponder à média dos valores obtidos nos três provetes ensaiados.

Após o ensaio de  $R_t$  procedeu-se à recolha das duas metades resultantes após rotura, sendo uma delas preparada para a realização de ensaio de resistência à compressão e a outra para o ensaio de absorção de água por capilaridade.

### 6.3 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão ( $R_c$ ) realizou-se às mesmas idades e após o ensaio de  $R_t$ . O procedimento de ensaio  $R_c$  baseia-se na norma EN 1015-11:1999/A1:2006 [CEN, 2006] sujeitando o meio provete a compressão até que este atinja a sua rotura. Para tal utilizou-se o mesmo equipamento mecânico da determinação da resistência à tração por flexão, sendo apenas colocada a célula de carga de 50kN adequada à compressão.

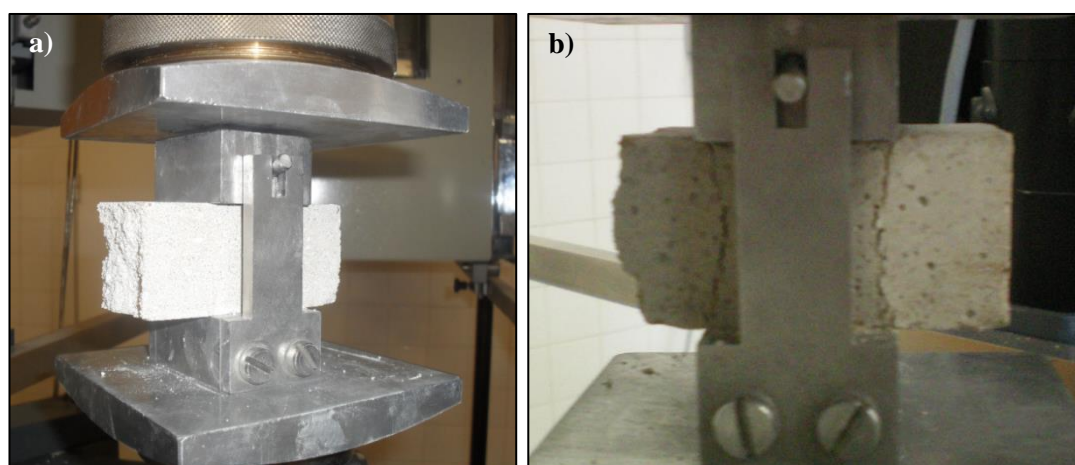


Figura 6.3 – Ensaio de resistência à compressão: a) antes de rotura; b) após rotura [BANDEIRA, 2012]

Introduz-se no *software* as dimensões e massas dos provetes. Coloca-se o provete (meio prisma) com a face mais rugosa disposta lateralmente (garantindo a perpendicularidade do provete). Aplica-se a carga sem choque a uma velocidade tal que a rotura ocorra entre 30 e 90s, e após a rotura do provete, regista-se o valor da força aplicada (kN), determinando-se a resistência à compressão de cada provete,  $R_c$  (MPa) dividindo a força pela área de aplicação da carga, no caso, de 40mm x 40mm.

O topo liso resultante dos três pedaços em que cada meio provete se dividiu após a rotura foi utilizado no ensaio de porosidade aberta. Já os pedaços centrais foram utilizados para a caracterização química e mineralógica das argamassas. Recolheu-se os pedaços relativos ao outro topo de cada provete para caracterização microestrutural por porosimetria de mercúrio. Todos os pedaços resultantes do ensaio foram colocados em estufa a temperatura de 60°C, até massa constante (variação inferior a 0,1% em 24

horas) e selados de seguida em sacos de polietileno. Este procedimento é especialmente importante para evitar a entrada de CO<sub>2</sub> e de HR, evitando a continuidade das reações de carbonatação e hidratação.

## 6.4 Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade é realizado quando se pretende determinar o coeficiente de capilaridade (CC) bem como o valor assintótico (VA) da argamassa. O valor assintótico corresponde à quantidade total de água absorvida no final do ensaio (kg/m<sup>2</sup>) e o coeficiente de capilaridade corresponde ao declive do troço de reta inicial da curva de absorção capilar.

Antes de se dar início ao ensaio, colocaram-se os provetes numa estufa a 60°C, durante um mínimo de 48 horas, com o intuito de se garantir a condição de massa constante (variação de massa inferior a 0,1% durante 24 horas). O procedimento de ensaio teve como base as normas EN 1015-18:2002 [CEN, 2002] e EN 15801:2009 [CEN, 2009]. O ensaio realizou-se em condições de T e HR controladas de  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  e de  $65 \pm 5\%$ , respetivamente.

A referida curva de absorção capilar deve ser efetuada durante o decorrer do primeiro dia de ensaio, para garantir um acompanhamento do declive inicial da água até ao início do patamar de estabilização. Este processo, tal como se observou nas argamassas ensaiadas, pode demorar até cerca de 9 horas.

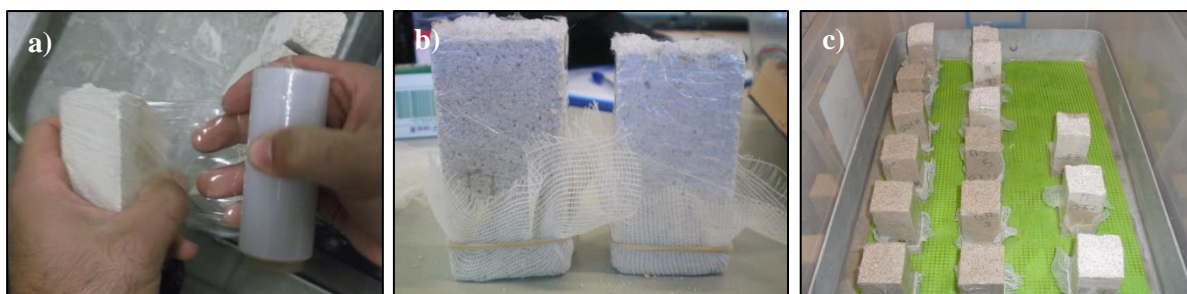


Figura 6.4 – Ensaio de absorção capilar: a) aplicação da película aderente; b) aspeto final do provete pronto para ensaio; c) colocação dos provetes em caixa de plástico para realização do ensaio [BANDEIRA, 2012; GRILO, 2013]

O procedimento seguido tem início com a medição da massa constante dos provetes, o seu envolvimento com a película aderente de polietileno nas superfícies laterais – figura 6.4, com função de garantir que a absorção de água ocorra apenas pela base do provete e que o fluxo seja ascensional e unidirecional, e pela colocação de uma gaze na base do provete com recurso a elásticos – figura 6.4b. De seguida procede-se à aferição da horizontalidade do tabuleiro de base rígida e plana dentro de caixa de plástico, da existência de rede sintética sobre o tabuleiro e da lâmina de água com 5 mm de altura acima da rede (a ser mantida ao longo do ensaio e com especial cuidado no início do ensaio em que o valor de absorção é maior) – figura 6.4c. Regista-se a massa seca de cada provete com a gaze e coloca-se um a um

sobre a rede, procedendo novamente ao registo das pesagens dos provetes após 5, 10, 15 e 30 minutos; depois de hora em hora até a curva de absorção de água atingir o início do patamar de estabilização. Aquando das pesagens cada provete deve ser retirado individualmente e com cuidado, evitando que o excesso de água caia sobre os outros provetes, devendo-se manter a caixa fechada entre cada pesagem, mantendo-se assim o ambiente saturado.

Com os resultados obtidos procede-se ao traçado da curva de absorção (figura 6.5) através do gráfico que exprime, em ordenadas, a quantidade de água absorvida por área da base ( $\text{kg/m}^2$ ) e, em abcissas, a raiz quadrada do tempo ( $\text{min}^{1/2}$ ). A quantidade de água absorvida ( $m$ ) é expressa pela equação seguinte equação:

$$m = \frac{m_i - m_0}{A} \quad (6.3)$$

Onde,

$m$  – massa da quantidade de água absorvida ( $\text{kg/m}^2$ )

$m_i$  – massa do provete no instante  $t_i$  (kg)

$m_0$  – massa do provete seco, com gaze (kg)

$A$  – área da superfície do provete em contacto com a água =  $0,04 \times 0,04$  ( $\text{m}^2$ )

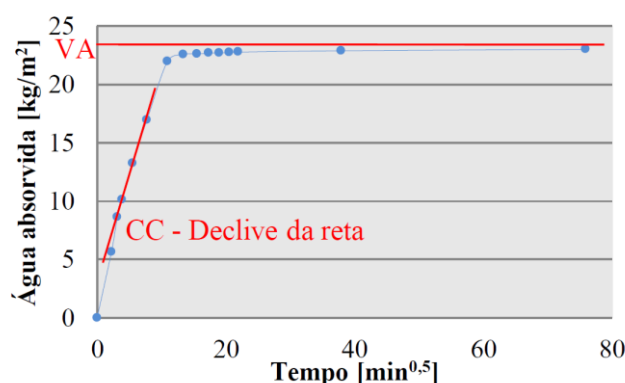


Figura 6.5 – Curva de absorção de água, valor assintótico e coeficiente de capilaridade [GRILO, 2013]

Tal como em todos os restantes ensaios, os resultados são expressos em termos de média e desvio-padrão de três provetes de cada argamassa/cura.

## 6.5 Secagem

Terminado o ensaio de absorção de água por capilaridade, instante em que os provetes se encontram completamente saturados, realizou-se, na mesma sala, o ensaio de secagem. Recorde-se que a sala é condicionada a uma temperatura de  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  e a uma humidade relativa de  $65 \pm 5\%$ . O

procedimento de ensaio teve como base a especificação da RILEM [RILEM TC25-PEM, 1980], sendo os resultados tratados de acordo com o especificado por Brito [BRITO *et al.*, 2011].

Para a realização deste ensaio retirou-se a gaze e os respetivos elásticos mantendo-se apenas a película de polietileno aderente nos provetes. No ensaio anterior pretendia-se uma ascensão unidirecional do fluxo de maneira que a absorção de água ocorresse apenas pela base do provete. Mantendo-se a película aderente pretende-se que a secagem seja efetuada pelo topo, evitando a evaporação pelas superfícies laterais – figura 6.6a.



Figura 6.6 – Ensaio de secagem: a) secagem dos provetes; b) medição da massa do provete [BANDEIRA, 2012; GRILO, 2013]

Procede-se à medição e registo das massas dos provetes no dia de ensaio (manuseamento com cuidado para evitar qualquer perda de massa). Nas primeiras quatro horas de secagem, realizam-se pesagens a cada hora - figura 5.6b; depois a cada 24 horas até ao instante em que o teor em água atinge valores na ordem dos 2%.

Calcula-se o teor em água de acordo com os valores mássicos dos provetes (equação 6.4), traçando-se posteriormente a curva de secagem, dando informação do teor de água (em ordenadas), em função do tempo de ensaio (em abcissas):

$$w_t = \frac{m_i - m_0}{m_i} \quad (6.4)$$

Onde,

$w_t$  – teor em água (%)

$m_i$  – massa do provete no instante  $t_i$  (g)

$m_0$  – massa do provete seco (g)

Tendo como base um método simplificado de integração numérica, a regra do trapézio [BRITO *et al.*, 2011; FARIA *et al.*, 2012], calcula-se o índice de secagem de acordo com a seguinte equação:

$$IS = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} [(t_i - t_{i-1}) \times \frac{w_{t_{i-1}} + w_{t_i}}{2}]}{Q_{m\acute{a}x} \times t_f} \quad (6.5)$$

Onde,

IS – índice seco

$t_i$  – instante de ensaio  $i$  (h)

$t_f$  – tempo final de ensaio (h)

$w_{t_i}$  – teor em água do provete no instante  $t_i$  (%)

$w_{t_{m\acute{a}x}}$  – teor em água máximo do provete no instante inicial do ensaio (%)

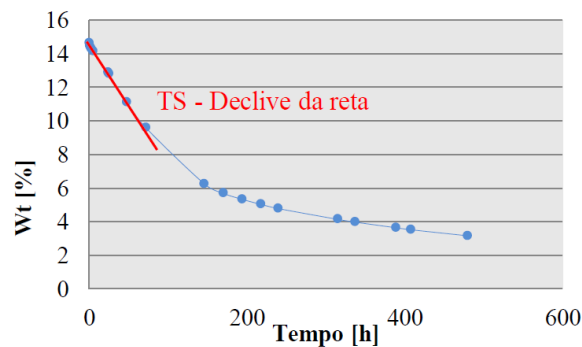


Figura 6.7 – Curva de secagem com o teor em água em função do tempo [GRILO, 2013]

Por fim, obteve-se a taxa de secagem (TS) pelo declive com a horizontal do troço reto inicial da curva de secagem – teor em água em função do tempo, como se pode observar na figura 6.7.

## 6.6 Porosidade aberta e massa volúmica aparente

Os topos dos provetes resultantes e aproveitados do ensaio de resistência à compressão, de dimensões aproximadas de 40 x 40 x 15-20 (mm), foram empregues para determinar tanto o valor da porosidade aberta como o valor da massa volúmica aparente. O ensaio realizou-se na Secção de Construção e Hidráulica do DEC-FCT-UNL e com base na norma NP EN 1963 [IPQ, 2008], adaptando-a para os provetes em estudo, uma vez que esta é estabelecida para métodos de ensaio de pedra natural. Os provetes foram envolvidos num tecido de nylon que tem como objetivo evitar possíveis perdas de massa durante o seu manuseamento no decorrer do ensaio, sendo esta uma das medidas adaptadas e que não consta da norma – ver figura 6.8a.

Antes de se dar início ao ensaio colocaram-se os provetes numa estufa a temperatura de 60°C durante o tempo suficiente até atingirem massa constante (variação de massa inferior a 0,1% durante 24 horas).





Figura 6.8 – Ensaio de porosidade aberta: a) aspeto final dos provetes para ensaio; b) entrada de água no exsiccador  
[Autoria: André Bandeira e João Grilo]

O ensaio inicia-se com a medição e registo das massas dos provetes no dia de ensaio e após o seu arrefecimento ( $m_0$ ). Procede-se ao envolvimento dos provetes com um tecido de nylon, atado nas extremidades por fio do mesmo material e pesados novamente ( $m_1$ ). Colocados os provetes preparados num exsiccador liga-se a um tubo de introdução de água e a uma bomba de vácuo. Sela-se o exsiccador e submete-se à atuação da bomba de vácuo durante um período de 24 horas, de forma a garantir que todo o ar é retirado do interior do exsiccador (e dos provetes) até atingir a pressão de 20 Torr, que corresponde aproximadamente a 0,0267 bar. Após o período de 24 horas, procede-se à abertura da torneira que permita a entrada (lenta, processo que demora sensivelmente 15 minutos) de água no exsiccador. Pretende-se que os provetes permaneçam sujeitos ao vácuo, mas imersos, para que os poros que se encontravam preenchidos por ar passem a estar preenchidos por água – ver figura 6.8b). Decorridas 48 horas, desliga-se a bomba e procede-se à abertura das entradas do exsiccador que se encontravam seladas no início. Os provetes mantêm-se imersos em água, no entanto, sujeitos à pressão ambiente. Findas as 72 horas após o momento em que se selou o exsiccador, retira-se os provetes da água e procede-se imediatamente à pesagem em imersão (pesagem hidrostática,  $m_2$ ) utilizando um suporte acoplado debaixo de uma balança, colocado dentro de água.

Efetuada a pesagem hidrostática – figura 6.9a, procede-se à colocação dos provetes sobre um pano húmido, para retirar o excesso de água na superfície dos provetes, seguindo-se nova pesagem para determinar a massa saturada dos provetes ( $m_3$ ) – figura 6.9b.

Com os valores obtidos calcula-se o valor da porosidade aberta ( $P_{ab}$ ) e da massa volúmica aparente (MVA) de acordo com as equações 6.6 e 6.7, respetivamente:

$$P_{ab} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad (6.6)$$

Onde,

$P_{ab}$  – porosidade aberta (%)

$m_1$  – massa da amostra seca (g)

$m_2$  – massa hidrostática da amostra (g)

$m_3$  – massa saturada da amostra (g)

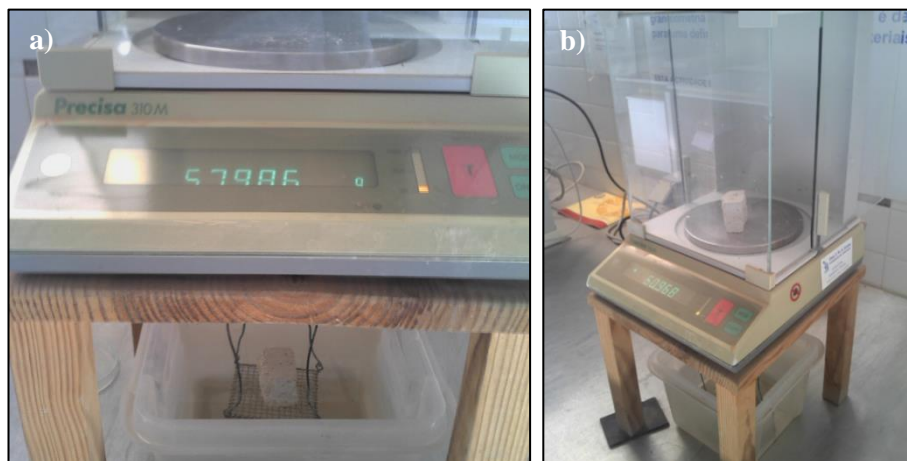


Figura 6.9 – Pesagens: a) hidrostática; b) saturada [Autoria: André Bandeira e João Grilo]

$$MVA = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad (6.7)$$

Onde,

MVA – massa volúmica aparente ( $\text{kg/m}^3$ )

$m_1$  – massa da amostra seca (g)

$m_2$  – massa hidrostática da amostra (g)

$m_3$  – massa saturada da amostra (g)

No final do ensaio realizou-se o cálculo da média e o respetivo desvio padrão de cada argamassa.

## 6.7 Resistência aos sulfatos

Terminado o ensaio da condutibilidade térmica, e utilizando os mesmos provetes, deu-se início ao ensaio de resistência das argamassas ao ataque por sulfatos. Este ensaio pretende avaliar o comportamento das argamassas na presença de sais, nomeadamente do sulfato de sódio, e teve como base a norma NP EN 12370:2001 [IPQ, 2002], elaborada para o ensaio de resistência a cristalização de sais para pedras naturais. Os procedimentos adotados diferem ligeiramente dos que se encontram na norma uma vez que se revelaram demasiado destrutivos para os provetes da cal, sendo utilizada metade



da concentração do sulfato de sódio anidro definido na norma. Assim, estipulou-se para este ensaio uma concentração da solução de imersão de 3,09% do sulfato de sódio anidro [FARIA-RODRIGUES, 2004].

Antes do início do ensaio, procedeu-se à colocação dos provetes em estufa ventilada a 105°C, a fim de atingirem a condição de massa constante (variação de massa inferior a 0,1% durante 24 horas).

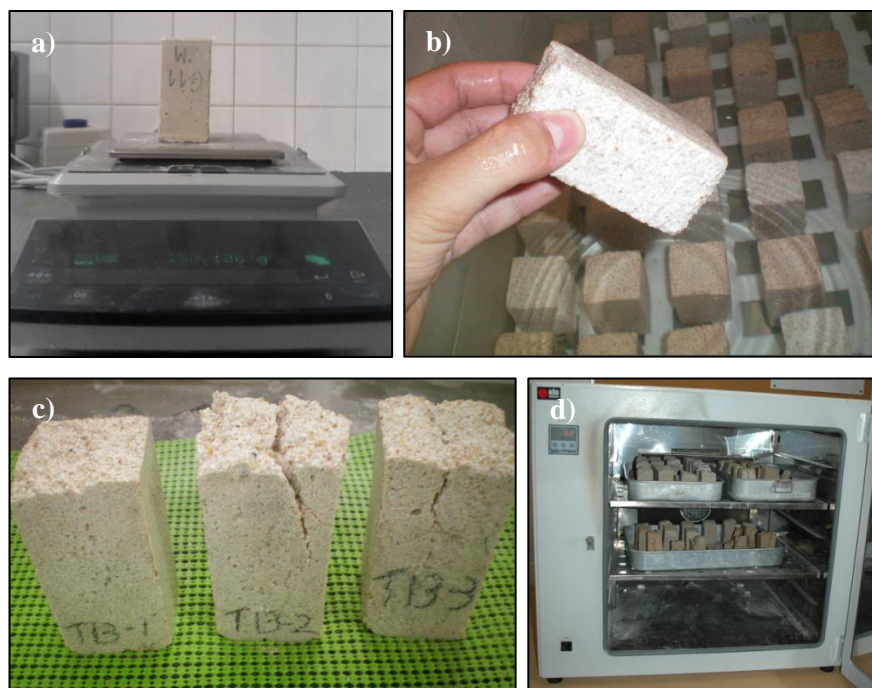


Figura 6.10 – Ensaio de resistência aos sulfatos: a) medição da massa dos provetes; b) imersão em água; c) remoção superficial da solução em excesso; d) fim do ciclo de secagem dos provetes em estufa ventilada

[Autoria: André Bandeira e João Grilo]

Dá-se o início do ensaio com a preparação da solução de 32,9g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por cada litro de água a 20-25°C. O ciclo de ensaio inicia-se com o arrefecimento dos provetes a temperatura ambiente após retirados da estufa sendo de seguida registada a sua massa inicial figura 6.10a. Segue-se a imersão dos provetes na solução de sulfato de sódio que se encontra na caixa de plástico. Os provetes devem ser colocados com um espaçamento mínimo de 2 cm entre estes e os bordos da caixa. Devem estar completamente imersos devendo para isso a altura da água estar a 8 mm acima dos provetes – figura 6.10b. Após um período de 2 horas de imersão, retiram-se os provetes da solução e remove-se a solução superficial em excesso rolando-os sobre uma membrana sintética e um pano, evitando também a aderência destes ao tabuleiro metálico, por secagem da solução entre as faces de contacto – figura 6.10c. Procede-se a nova secagem dos provetes em estufa ventilada a 105°C num período de  $21 \pm 2$  horas – figura 6.10d. Terminado o tempo de secagem, efetua-se novo registo das massas dos provetes, avaliando-se simultaneamente a sua integridade. O ciclo de imersão/secagem/pesagem repete-se 20 vezes, dando-se por terminado o ensaio no caso de desintegração do provete, isto é, perda de massa superior a 70%.

Realizou-se ainda um registo fotográfico de cada grupo de argamassas distintas a cada ciclo, recolhendo-se as amostras para eventuais ensaios de análise mineralógica e microestrutural.

## 6.8 Porosimetria de mercúrio

Este ensaio realiza-se quando se pretende estudar a estrutura porosa das argamassas. O ensaio consiste em analisar o volume de mercúrio líquido que penetra a amostra e que é medido em função da pressão aplicada. Assim, o volume de mercúrio necessário para preencher todos os poros acessíveis é considerado como sendo o volume total de poros [STEFANIDOU, 2010]. Note-se que este ensaio permite obter valores da dimensão dos poros da ordem dos 10 nanómetros (0,01 a 100µm) sendo o estudo da estrutura porosa das argamassas fundamental na compreensão dos fenómeno de endurecimento [LAWRENCE *et al.*, 2006].

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio realizou-se no Laboratório de Análise de Microestrutura do DEC-FCT-UNL a temperatura inferior a 23°C para serem garantidas as condições de segurança relativamente ao manuseamento do mercúrio. Utilizou-se para a realização do ensaio um equipamento designado de porosímetro que tem a capacidade de utilizar altas e baixas pressões, em compartimentos diferentes, utilizando para esse efeito o azoto líquido comprimido.

As amostras utilizadas para este ensaio resultaram de fragmentos dos provetes sujeitos ao ensaio de resistência à compressão, tendo sido colocados em estufa a 60°C durante uma semana e depois selados em sacos de plástico, identificados e armazenados até à realização do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio.



Figura 6.11 – Porosímetro MICROMERITICS AutoPore IV [Autoria: André Bandeira e João Grilo]

A primeira fase de ensaio consiste na desagregação da amostra com auxílio do martelo de prospeção de forma a se obterem fragmentos de dimensão aproximada de 5 cm<sup>3</sup>, suficientemente pequenos para entrar no penetrómetro – figura 6.12a). Colocam-se as amostras em estufa a uma temperatura de 40°C num período de cerca de 24 horas até atingir a condição de massa constante (variação de massa inferior a 0,1% durante 24 horas). As amostras são colocadas no exsiccador com sílica-gel durante 30 minutos até arrefecerem, permanecendo num ambiente seco. Regista-se a massa das amostras e procede-se à introdução da amostra na cápsula do penetrómetro de ensaio e colocação de uma pequena quantidade de óleo de selagem no bordo desta para o seu fecho. Efetua-se de seguida a medição

e registo da massa do conjunto (amostra e penetrómetro) – figura 6.12b. São introduzidos os valores de massa no programa de cálculo intrínseco do aparelho (AutoPore 9500) para que este possa determinar, consoante os valores inseridos, o volume de mercúrio necessário a introduzir em cada patamar.

No módulo de baixa pressão introduz-se o penetrómetro na respetiva porta – figura 6.12c. Reduz-se a pressão no interior do sistema de ensaio ate ao valor de 100  $\mu\text{mHg}$  e durante cerca de 5 minutos é introduzido o mercúrio com o preenchimento na totalidade da zona circundante da amostra e haste do penetrómetro. Inicia-se o processo de intrusão com o aumento de pressão em 15 patamares pré-definidos entre os valores de 0,0138 MPa e 0,2068 MPa. O processo é concluído com a redução da pressão no interior do sistema até à pressão atmosférica sendo de seguida removido o penetrómetro e efetuada a medição e registo da massa do conjunto.

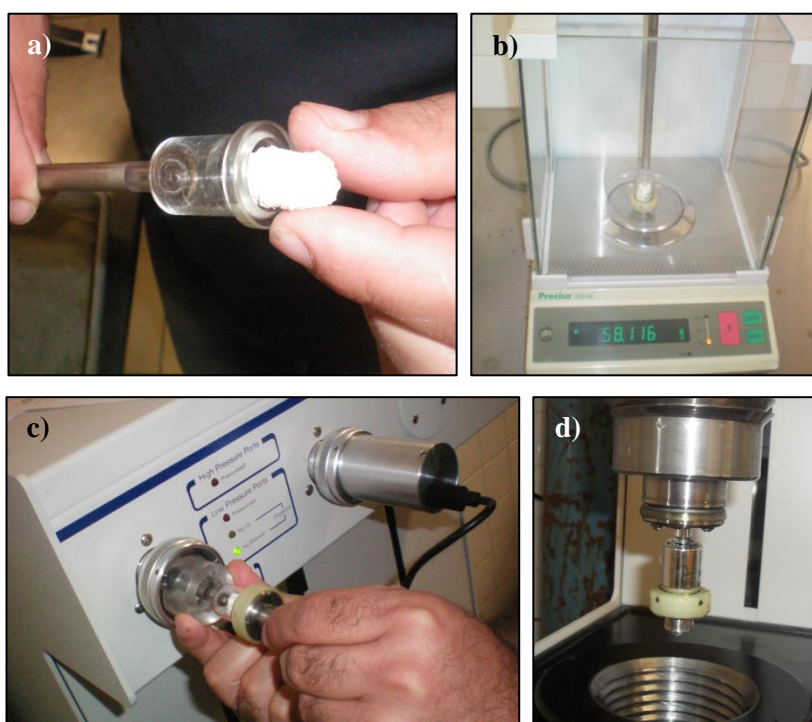


Figura 6.12 – Ensaio de porosidade por intrusão de mercúrio: a) introdução da amostra no penetrómetro; b) medição da massa do conjunto; c) módulo de baixa pressão; d) módulo de alta pressão

[Autoria: André Bandeira e João Grilo]

No módulo de alta pressão introduz-se o penetrómetro na respetiva porta – figura 6.12d. Reduz-se a pressão no interior do sistema de ensaio ate ao valor de 100  $\mu\text{mHg}$  e durante cerca de 5 minutos é introduzido o mercúrio com o preenchimento na totalidade da zona circundante da amostra e haste do penetrómetro. Inicia-se o processo de intrusão com o aumento de pressão em 67 patamares de pressão de intrusão, pré-definidos entre os valores de 0,2758 MPa e 206,8427 MPa. Inicia-se a fase de extrusão da pressão, utilizando 27 patamares, pré-definidos entre os valores de 206,8427 MPa e 0,1034 MPa. De seguida procede-se a remoção do penetrómetro e a realização da medição e registo da massa do conjunto.

No final do processo, o computador regista o volume de mercúrio introduzido, efetuando os cálculos necessários relativos à introdução incremental e cumulativa de mercúrio e às determinações de porosidade aberta,  $P_{ab}$ , e massa volúmica aparente, MVA [RATO, 2006; STEFANIDOU, 2010].

## **6.9 Caracterização mineralógica e térmica**

Os ensaios de caracterização mineralógica e térmica das argamassas anteriormente descritas decorreram no LNEC. Os ensaios realizaram-se com o apoio do Mestre André Gameiro, à data bolseiro de investigação do projeto FCT *METACAL*.

As amostras ensaiadas, como referido na secção 4.2.4, foram obtidas dos pedaços centrais dos provetes resultantes do ensaio de resistência à compressão. Estas amostras, antes de seguirem para o LNEC, foram colocadas em estufa a 60°C, sendo posteriormente seladas em sacos de plástico a fim de evitar a sua contaminação e interromper a cura.

### **6.9.1 Procedimento de ensaio da preparação de amostras**

Os provetes antes dos ensaios mineralógicos e térmicos foram colocados de novo em estufa durante um período mínimo de 24 horas. Por desagregação, moagem e separação granulométrica prepararam-se três frações diferentes de cada amostra:

- amostra global, que correspondeu a uma fração da amostra, que foi moída até que todas as partículas passassem no peneiro de malha de 106  $\mu\text{m}$ ;
- fração fina, obtida pela desagregação da argamassa, tendo o cuidado de não partir os grãos de areia, e que foi passada de seguida no peneiro de malha de 106  $\mu\text{m}$ , de forma a concentrar a componente da pasta da argamassa.
- fragmentos de argamassa, entre 5 a 10  $\text{cm}^3$ , para análise ao microscópio eletrónico de varrimento.

A amostra global foi analisada por ATG/ATD, enquanto a fração fina foi usada na DRX.

### - Equipamento e material

- Pilão e almofariz cerâmico;
- Peneiro de malha 106  $\mu\text{m}$ ;
- Martelo de borracha, pincel e/ou escovilhão;
- Placa de metal e papel de dimensões semelhantes como base;
- Sacos de plástico para armazenagem das frações resultantes do ensaio e caneta de acetato para a respetiva identificação – figura 6.13b.

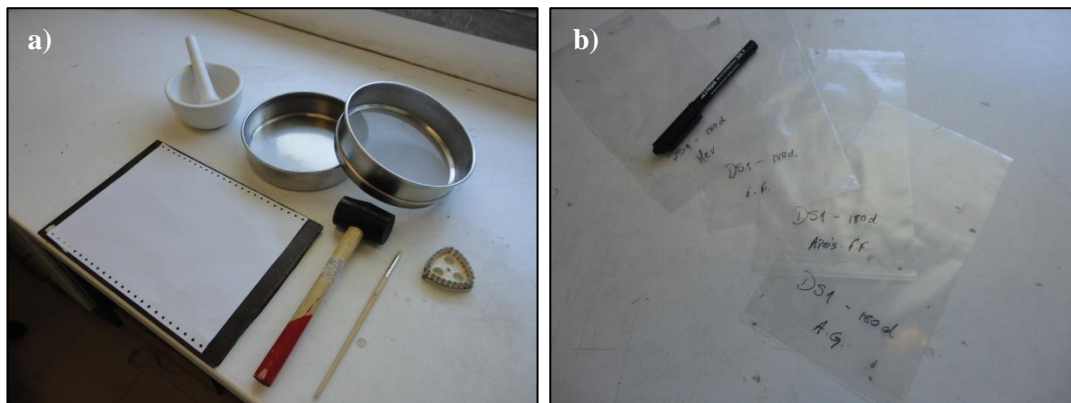


Figura 6.13 – Material utilizado para: a) preparação de amostras; b) armazenamento de amostras

### - Procedimento de ensaio

- Preparação do provete até obtenção dos fragmentos (amostra 1, 2 e 3) para realização dos vários ensaios – ver figura 6.14;

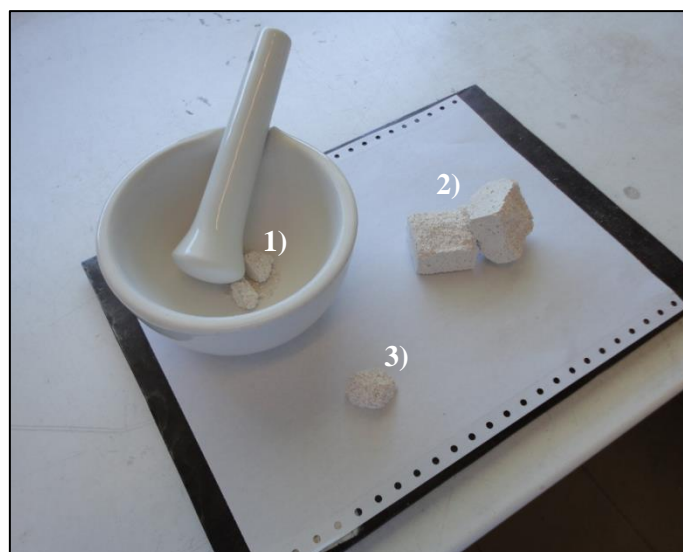


Figura 6.14 – Preparação de amostras: 1) para obtenção de “amostra global”;  
2) para obtenção de “fração fina”; 3) para análise ao microscópio de varrimento



- Armazenamento em saco de polietileno da amostra 3 e sua identificação;  
Esmagamento da amostra 2, com o auxílio do martelo de borracha e por aplicação de forças sem pancadas. Este procedimento deve ser efetuado de forma a separar o máximo de ligante da areia sem que, no entanto, os grãos de areia sejam quebrados – figura 6.15a. Colocação do material desagregado no peneiro de malha 106  $\mu\text{m}$  (figura 6.15b). O material que passa pelo peneiro é colocado num saco e identificado como fração fina, seguindo para o ensaio de DRX. O material que fica acumulado no peneiro é selado no saco e identificado como após fração fina, na eventualidade da fração fina ser insuficiente para o ensaio DRX;
- Esmagamento da amostra 1 no almofariz e com auxílio do respetivo pilão em material cerâmico – figura 6.15c. A amostra deve ser moída de tal forma até o seu produto final (ligante e agregado) passe na totalidade pelo peneiro de malha de 106  $\mu\text{m}$ . Por vezes utiliza-se o pincel, ou escovilhão, para auxiliar a passagem dos finos pelo peneiro, uma vez que estes colmatam a passagem no peneiro. Por fim coloca-se esta fração no saco de polietileno identificando-o como amostra global, sendo esta utilizada para o ensaio de ATG/ATD – figura 6.15.

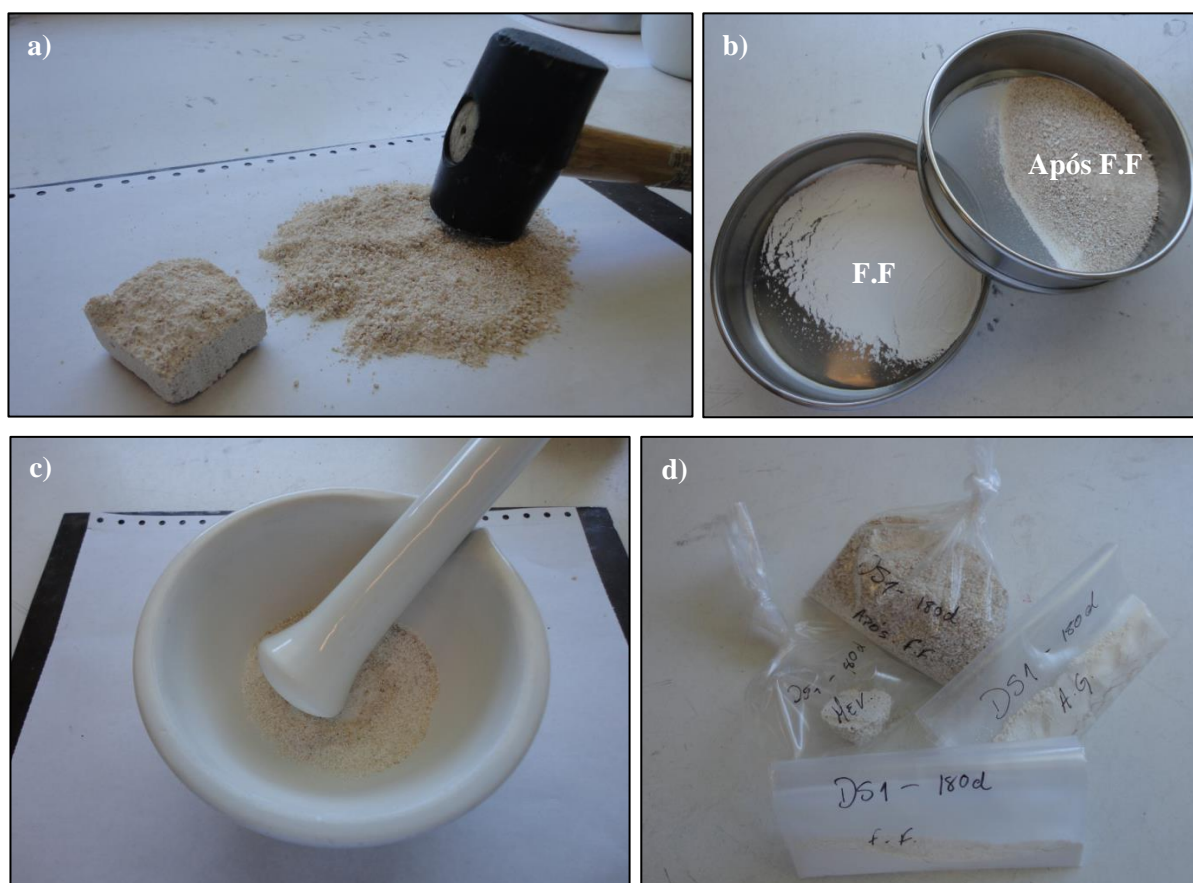


Figura 6.15 – Preparação das amostras para DRX e ATG/ATD: a) desagregação da amostra; b) peneiração; c) moagem da “amostra global”; d) identificação e armazenamento das frações obtidas.

De modo a evitar contaminação, como por exemplo, grãos de areia em frações finas, o que acontece com alguma frequência, o autor procedeu à limpeza da bancada e substituição da folha de papel

entre a realização das várias frações, sendo este um dos cuidados básicos neste ensaio. Entre provetes diferentes, deve proceder-se à limpeza do almofariz e do respetivo pilão com ácido clorídrico, limpando com água destilada no final para eliminação de eventuais sais.

### 6.9.2 *Análise por difração de raios X*

A análise por DRX é, como referido na secção 3.4.1 uma técnica que se baseia na difração dos raios X e que permite, pela análise do registo (difratograma) obtido, determinar as características estruturais e geométricas das estruturas cristalinas, identificando ainda as fases minerais ou, mesmo, a sua quantificação no material em análise.

Os dados de DRX foram obtidos utilizando o difratómetro PHILIPS PW3710, sendo as condições de ensaio empregues de 35kV e 45mA, de tensão e de corrente, respetivamente. A radiação emitida é de  $K\alpha$  de cobalto com respetivo comprimento de onda de  $\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$ . Os difratogramas foram registados entre  $3^\circ$  e  $74^\circ 2\theta$ , com incremento de  $0,05^\circ 2\theta$  a cada 1 segundo, com efeito  $0,05^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$  [GAMEIRO *et al.*, 2012a].

#### - Equipamento e material

- Porta amostras e respetiva base para enchimento com material a ensaiar;
- Pilão de compactação com dimensões adaptadas para o porta-amostras;
- Espátula e lâmina para colocação do pó no porta-amostras;
- Pincel para limpeza do anel do porta-amostras;
- Difratómetro PHILIPS PW3710 – figura 6.16b.

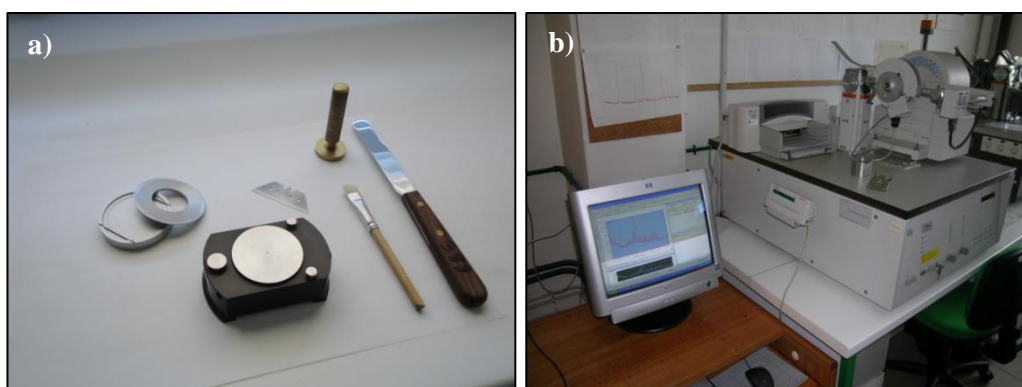


Figura 6.16 – Ensaio DRX: a) material utilizado para montagem da amostra; b) difratómetro PHILIPS PW3710

#### - Procedimento de ensaio

- Fixação do anel na base do porta-amstras;
- Preenchimento e compactação, em múltiplas camadas, do pó até encher o anel – figura 6.17a e 6.17b;
- Verificar o nivelamento do pó com a lâmina metálica, limpando o excedente com o pincel;
- Fecho do porta-amstras e colocação na câmara de incidência e refração dos raios do difratômetro – figura 6.17c;
- A aquisição dos dados (que demora sensivelmente 25 minutos) é realizada num difratômetro PHILIPS PW3710.



Figura 6.17 – Montagem da amostra para DRX: a) fixação e enchimento do anel do porta-amstras com o pó; b) compactação; c) aspeto final do porta-amstras, pronto para ensaio

No final, o programa *X'pert HighScore* apresenta um difratograma, que fica registado numa base de dados de acordo com o código definido pelo utilizador, podendo os valores ser editados e/ou convertidos para o programa *Microsoft Excel*.

#### 6.9.3 *Análise termogravimétrica e térmica diferencial*

Esta técnica, em complemento da análise por difração de raios X, permite a identificação e determinação do teor de vários constituintes presentes na amostra a ensaiar. Durante o ciclo de aquecimento os constituintes da amostra sofrem reações de decomposição em gamas de temperatura bem definidas, possibilitando a sua quantificação. Para esse efeito utilizou-se uma termobalança *SETARAM TGA 92* com atmosfera inerte de argon (3 l/h) e velocidade de aquecimento constante de 10°C/min desde a temperatura ambiente até aos 1000°C [SANTOS-SILVA, 2005].

No caso das argamassas de cal com pozolanas ocorrem geralmente perdas de massa em três gamas de temperatura:



- $T_{amb}$  a 250° C - desidratação dos compostos hidratados formados na reação pozolânica ou na reação de hidratação;
- 380 a 550° C -a desidroxilação da portlandite;
- 550 a 850° C - descarbonatação dos carbonatos presentes.

Deste modo definiu-se o conteúdo de portlandite livre nas amostras pela perda de massa no intervalo de 380 a 550°C, intervalo que corresponde à desidratação da portlandite. No que diz respeito ao teor de calcite, calculou-se o teor de dióxido de carbono determinado pela perda de massa no intervalo de 550 a 850°C, intervalo esse que corresponde à descarbonatação da calcite [GAMEIRO *et al.*, 2012a].

#### - Equipamento e material

- Termobalança *SETARAM TGA 92* – figura 6.18;
- Colher-espátula;
- Pinças;
- Pincel;
- Agulha.

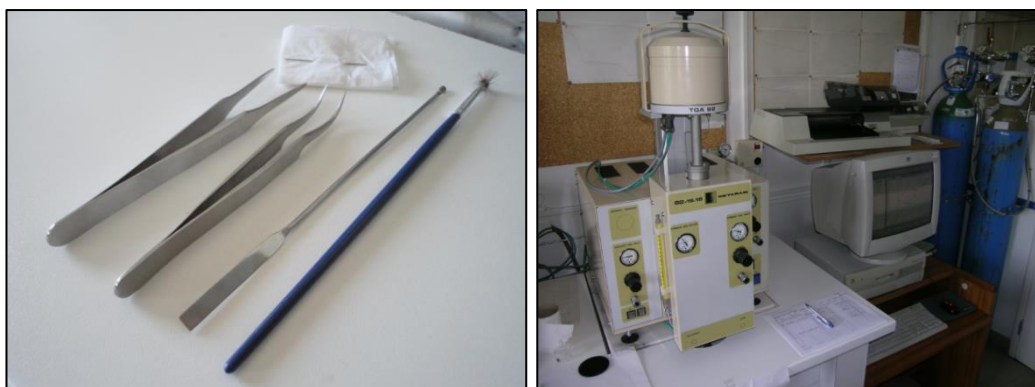


Figura 6.18 – Material e equipamento

#### - Procedimento de ensaio

- Colocação de aproximadamente 50mg da amostra global no cadinho – figura 6.19a (recipiente metálico que é inserido na termobalança do equipamento – figura 6.19b) com o auxílio da colher-espátula;
- Início do ensaio com velocidade de aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 1000°C – processo que demora sensivelmente 2 horas;
- Durante uma hora a amostra será arrefecida até igualar a temperatura ambiente. Durante este período é possível retirar as perdas de massa da amostra nas gamas de temperatura pretendidas;

- No fim do arrefecimento procede-se à remoção do cadinho da termobalança limpando-o com auxílio da colher espátula, pinças, agulha e pincel. Depois de limpo volta a ser colocado na termobalança.

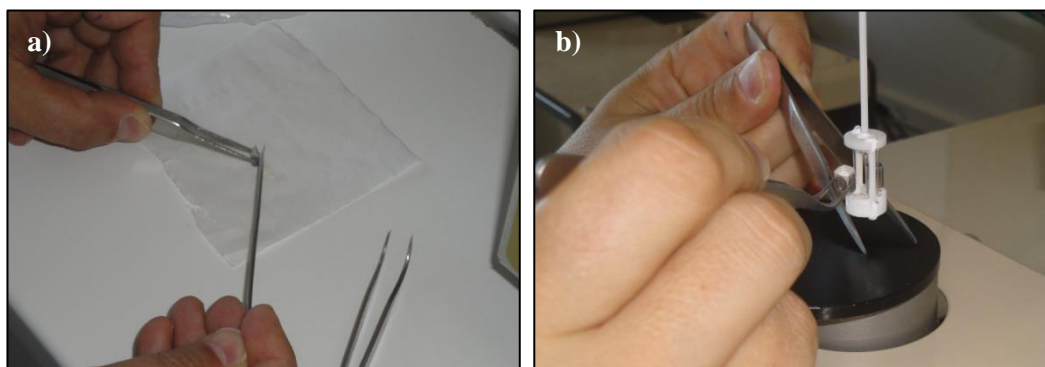


Figura 6.19 – Colocação: a) da amostra global no cadinho; b) do cadinho na termobalança

## **7 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS**

### **7.1 Generalidades**

No capítulo que se segue é apresentada uma compilação dos resultados obtidos nas campanhas experimentais dos autores já mencionados [BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013; GRILO, 2013; MERGULHÃO, a publicar em 2014], relativas às argamassas antes referidas de cal aérea e de cal hidráulica natural, sem e com metacaulino. Esta compilação vai permitir analisar os resultados no seu conjunto, complementando-os com a análise química e mineralógica.

Em primeiro lugar surgem os resultados obtidos da caracterização das argamassas no estado fresco, sendo de seguida apresentados os resultados obtidos da caracterização de argamassas endurecidas.

Note-se que estes autores apresentaram e analisaram caso a caso todos os resultados referentes à campanha experimental realizada. Como tal, o autor desta dissertação decidiu selecionar os valores mais relevantes para o seu trabalho, sintetizando toda a informação e expondo a que apresenta maior interesse, atingindo um dos objetivos do presente trabalho. Durante a leitura desta dissertação será corrente verificar a existência de quadros que não apresentam valores de todos os autores supramencionados. Estando este trabalho a ser desenvolvido em paralelo com o de Mergulhão, existirá informação que não irá ser apresentada, por ainda não ter sido publicada por esse autor.

Neste capítulo será assim também realizado um cruzamento dos resultados dos ensaios, procurando-se assim justificar características e comportamentos obtidos por parte das argamassas, correlacionando-se parâmetros físico-mecânicos, químicos e mineralógicos.

Com o objetivo de apresentar os dados obtidos de uma forma simples e objetiva, decidiu-se expor esta informação em forma de quadros e gráficos, auxiliando a leitura e análise dos resultados.

### **7.2 Resultados de caracterização de argamassas no estado fresco**

#### **7.2.1 Consistência por espalhamento**

Os traços volumétricos e ponderais das argamassas de cal aérea e hidráulica são apresentados no quadro 7.1. O agregado é representado pela letra S. Como a substituição de cais por metacaulino é feita em massa, o traço em massa mantém-se entre argamassas que partem da mesma argamassa de referência (em massa 1:5 para as argamassas com NHL, que partem da argamassa de referência com traço 1:3 volumétrico; 1:4, 1:8 e 1:12 sucessivamente para as argamassa com CL que partem respetivamente das argamassas de referência com traços volumétricos 1:1, 1:2 e 1:3; mas obviamente varia entre argamassas. Apresenta-se ainda a razão água/ligante e os respetivos valores de espalhamento das argamassas produzidas.

No que diz respeito às argamassas, é de referir que, quando o teor de metacaulino entre composições varia, os traços em volume também variam, embora os traços em massa ligante/agregado se mantenham constantes. O mesmo acontece com a quantidade de água adicionada. Mesmo quando esta quantidade se mantém, por exemplo entre as argamassas com NHL, a razão água/cal é crescente com a incorporação de metacaulino, devido à substituição de NHL por metacaulino, que apresentam baridades completamente distintas. Conclui-se que a diferença de valores de espalhamento está associada à inclusão do metacaulino nas argamassas. Valores mais baixos de espalhamento correspondem geralmente a argamassas com maior teor de metacaulino. Depreende-se assim que a inclusão de metacaulino aumenta a consistência das argamassas.

Quadro 7.1 – Traços ponderais e volumétricos, razão água/ligante e valores de espalhamento das argamassas

Designação da argamassa	Traço Volumétrico	Traço ponderal			Razão Ag/Cal	Razão Ag/(Lig)	Espalhamento (mm)	
	Lig : S	NHL : Mk : S	CL : Mk : S	Lig : S			Média	D.Padrão
NHL_1:5	1:2,9	1:0:5	-	1:5,0	1,1	1,1	153	1
NHL_1:5_10Mk	1:2,4	1:0,1:5,5	-	1:5,0	1,2	1,1	149	2
NHL_1:5_20Mk	1:2,1	1:0,3:6,2	-	1:5,0	1,3	1,1	143	1
CL_1:4	1:1,1	-	1:0:3,9	1:3,9	1,1	1,1	135	1
CL_1:4_30Mk	1:0,9	-	1:0,4:5,5	1:3,9	1,6	1,1	140	1
CL_1:4_50Mk	1:0,9	-	1:1:7,7	1:3,9	2,3	1,2	138	2
CL_1:8	1:1,9	-	1:0:7,7	1:7,7	1,7	1,7	129	2
CL_1:8_30Mk	1:1,8	-	1:0,4:11,1	1:7,7	2,6	1,8	143	1
CL_1:8_50Mk	1:1,7	-	1:1:15,5	1:7,7	3,7	1,8	138	2
CL_1:12	1:2,9	-	1:0:11,6	1:11,6	2,5	2,5	143	5
CL_1:12_30Mk	1:2,7	-	1:0,4:16,6	1:11,6	3,6	2,5	139	5
CL_1:12_50Mk	1:2,6	-	1:1:23,2	1:11,6	5,2	2,6	144	2

As argamassas de cal aérea, por sua vez, apresentam diferentes valores de razão água/ligante porque a quantidade de água adicionada não foi mantida constante em função das massas.

No que diz respeito ao espalhamento das argamassas de cal aérea e hidráulica verificam-se diferenças significativas. A incorporação de metacaulino nas argamassas de cal hidráulica, como visto, resulta em valores de espalhamento mais baixos. Nas argamassas de cal aérea a sua incorporação leva, de uma forma geral, a valores de espalhamento mais elevados.

### 7.3 Resultados de caracterização das argamassas endurecidas

O estudo das argamassas no estado endurecido permite observar e analisar as alterações das propriedades com a introdução de metacaulino e a sua evolução ao longo do tempo nas diferentes curas. Os valores que se apresentam referentes a cada argamassa resultam da média dos valores dos três provetes correspondentes a cada ensaio (um mínimo de três determinações para cada ensaio).

No decorrer deste capítulo são apresentados vários dados sob a forma de gráficos. Com o objetivo de manter os gráficos simples e objetivos recorreu-se ao uso de um código de cores que se mantém na apresentação dos resultados de todos os ensaios descritos. Assim apresentam-se as argamassas CL de traço ponderal ligante:agregado de 1:4 a **VERDE**, 1:8 a **LARANJA** e de 1:12 a **AZUL**. As argamassas NHL, por sua vez, apresentam-se a **ROXO** sendo todas de traço em massa de 1:5. Assim, a única informação apresentada nos gráficos em forma de texto será a quantidade de metacaulino incorporado e o tipo de cura a que a argamassa foi submetida, bem como a idade a que as argamassas foram estudadas.

### **7.3.1 Módulo de elasticidade dinâmico**

Determinando-se o módulo de elasticidade dinâmico ( $E_d$ ) de uma dada argamassa torna-se possível avaliar a deformabilidade desta e ter uma indicação relativa à sua resistência mecânica. Com efeito, para uma maior deformabilidade da argamassa está associado um menor módulo de elasticidade dinâmico.

No que diz respeito ao comportamento mecânico, a argamassa mais favorável vai depender do tipo e aplicação, ou seja, no caso de aplicação em reboco o fator decisivo será a resistência mecânica do respetivo suporte. De facto as argamassas devem apresentar alguma resistência mecânica não devendo, no entanto, exceder a do suporte.

A evolução dos valores do módulo de elasticidade referentes às argamassas NHL apresenta-se na figura 7.1 e de CL nas figuras 7.2 e 7.3. Nestas figuras apresentam-se os valores médios do módulo de elasticidade dinâmico de todas as argamassas a idades de 28, 90 e 180 dias. Podem ainda ser consultados os resultados deste parâmetro das argamassas a todas as curas e respetivas idades no anexo III (Quadro III.1).

A análise da figura 7.1 permite observar a evolução dos valores de  $E_d$  das argamassas em função do ambiente de cura, do teor de metacaulino incorporado e das três idades de ensaio. A comparação é efetuada tendo sempre como referência a argamassa sem metacaulino em cada cura.

Uma análise global permite constatar que as argamassa na cura húmida apresentam maiores valores de  $E_d$  em oposição às da cura standard. Verifica-se, de uma forma geral, um aumento do valor de  $E_d$  dos 28 para os 90 dias. A cura húmida é a única cujas argamassas apresentam um padrão bem definido, verificando-se um valor de  $E_d$  crescente com a incorporação de metacaulino entre argamassas da mesma idade, ocorrendo o mesmo para todas as curas mas apenas para as idades de 28 dias. Pode ainda concluir-se que o  $E_d$  aos 180 dias acompanha o desenvolvimento do  $E_d$  aos 90 dias, embora com valores por vezes mais baixos nas argamassas com incorporação de metacaulino.

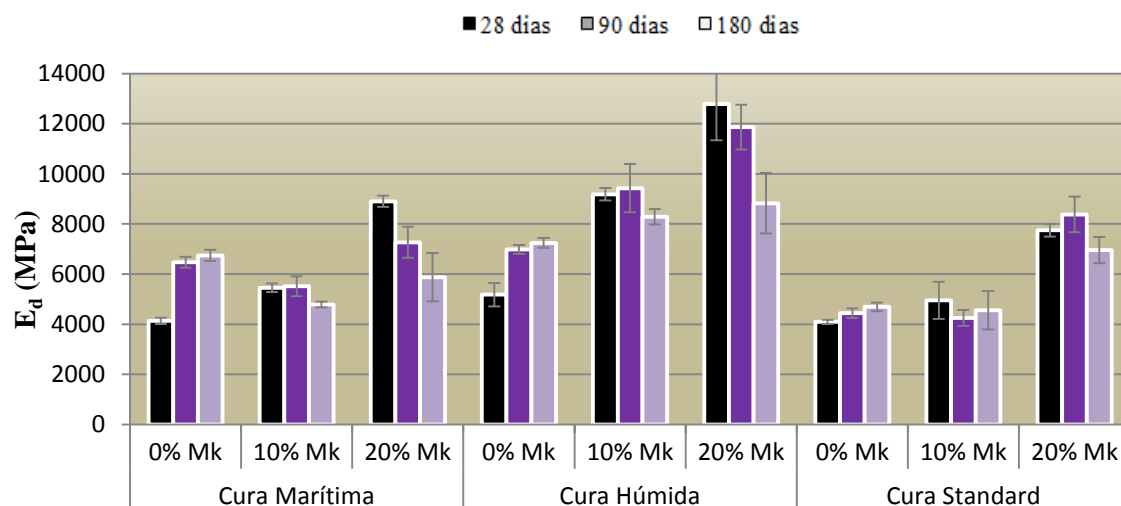


Figura 7.1 – Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias (com base em [GRILO, 2013])

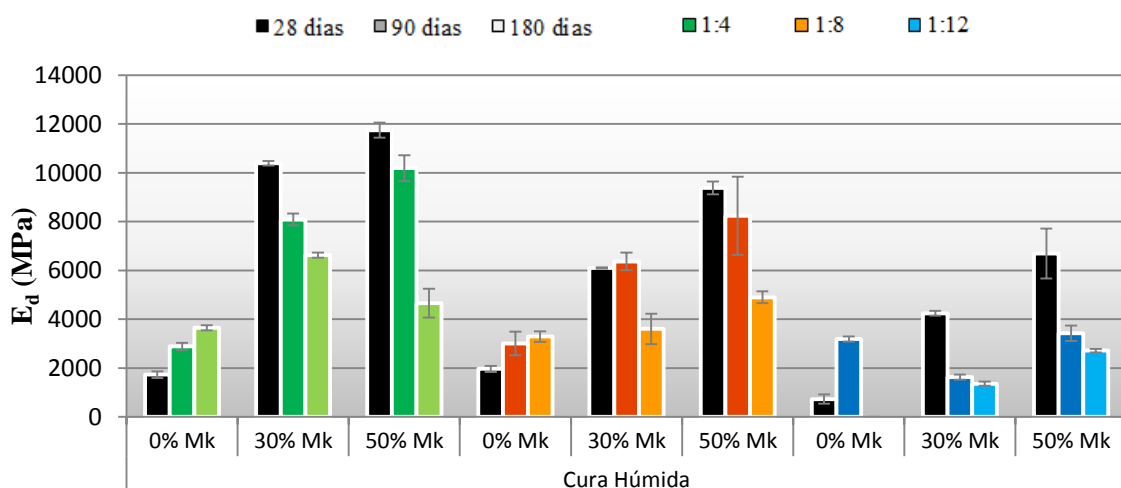


Figura 7.2 – Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias (com base em [BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013])

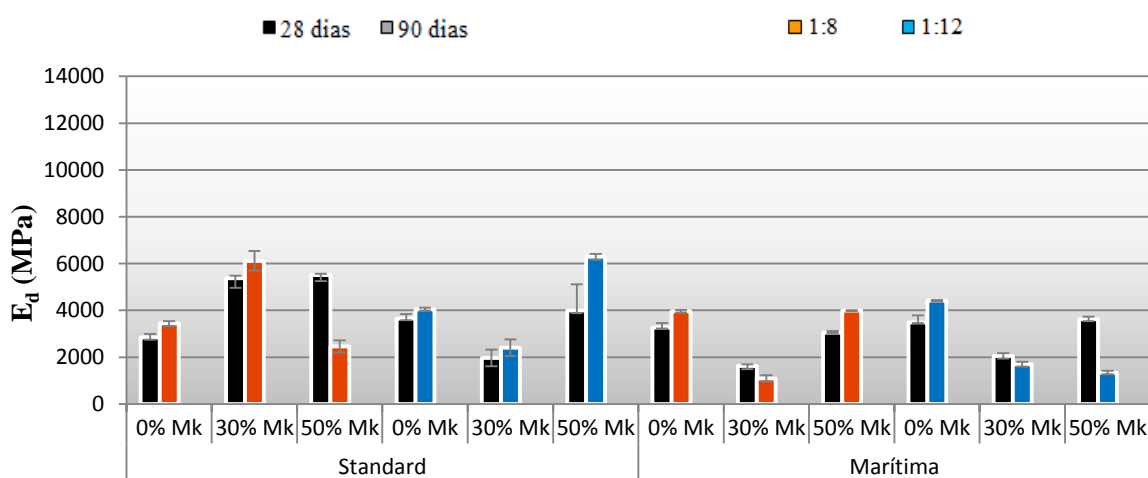


Figura 7.3 – Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 nas curas standard e marítima aos 28 e 90 dias (com base em [MERGULHÃO, a publicar em 2014])

As figuras 7.2 e 7.3 permitem, por analogia à figura 7.1, observar a evolução dos valores de  $E_d$  das argamassas CL em função do ambiente de cura, do teor de metacaulino incorporado e das três idades de ensaio, com a diferença de permitir observar essa evolução em função do traço ponderal (recorde-se 1:4 a [verde](#), 1:8 a [laranja](#) e 1:12 a [azul](#)).

De uma forma geral verifica-se um aumento de  $E_d$  com o aumento do teor de metacaulino. Os maiores valores de  $E_d$  associam-se às argamassas de traço em massa 1:4 e à cura húmida. Ao longo do tempo o valor do módulo de elasticidade dinâmico tem tendência a diminuir.

Quando efetuada a comparação entre argamassas CL e NHL conclui-se que, para menores valores de  $E_d$ , deve recorrer-se às argamassas CL, nomeadamente as de baixo traço volumétrico ligante/agregado. Observa-se ainda que nas CL apenas as argamassas de traço em massa 1:4 e 1:8 conseguem registar valores de  $E_d$  semelhantes às NHL de traço em massa 1:5.

### 7.3.2 Resistência à tração por flexão

A evolução dos valores de resistência à tração por flexão referentes às argamassas NHL apresenta-se na figura 7.4 e de CL nas figuras 7.5 e 7.6. Nestas figuras apresentam-se os valores médios da resistência à tração de todas as argamassas a idades de 28, 90 e 180 dias. Podem ainda ser consultados os resultados desta característica das argamassas a todas as curas e respetivas idades no anexo III (Quadro III.2).

Da análise da figura 7.4 conclui-se que as argamassas NHL na cura húmida são as que apresentam os maiores valores de resistência à tração, enquanto as da cura standard apresentam os menores. Não existe um padrão que defina a evolução das argamassas de diferentes idades; no entanto regista-se um aumento do valor de  $R_t$  dos 28 para os 90 dias, particularmente nas argamassas sem metacaulino ou com a menor percentagem de metacaulino, na cura húmida. De um modo geral dos 90 para os 180 dias não há grande evolução desses valores.

Comparando a figura 7.4 com a figura 7.1 verifica-se que existe uma correspondência entre os valores de módulo de elasticidade dinâmico e a resistência à tração. Os valores de  $E_d$  são maiores nas argamassas em cura húmida e menores nas de cura standard, ocorrendo o mesmo com os valores de resistência à tração. Nestas argamassas conclui-se ainda que a incorporação de metacaulino leva a um aumento das resistências mecânicas, embora estas possam ser apenas ligeiras em alguns casos.

Da análise das figuras 7.5 e 7.6 constata-se que, independentemente do teor de metacaulino, as argamassas CL de traço em massa 1:4 ligante:agregado são as que apresentam os valores mais elevados de resistência à tração. Este resultado era esperado uma vez que um maior teor de ligante confere maiores resistências mecânicas.

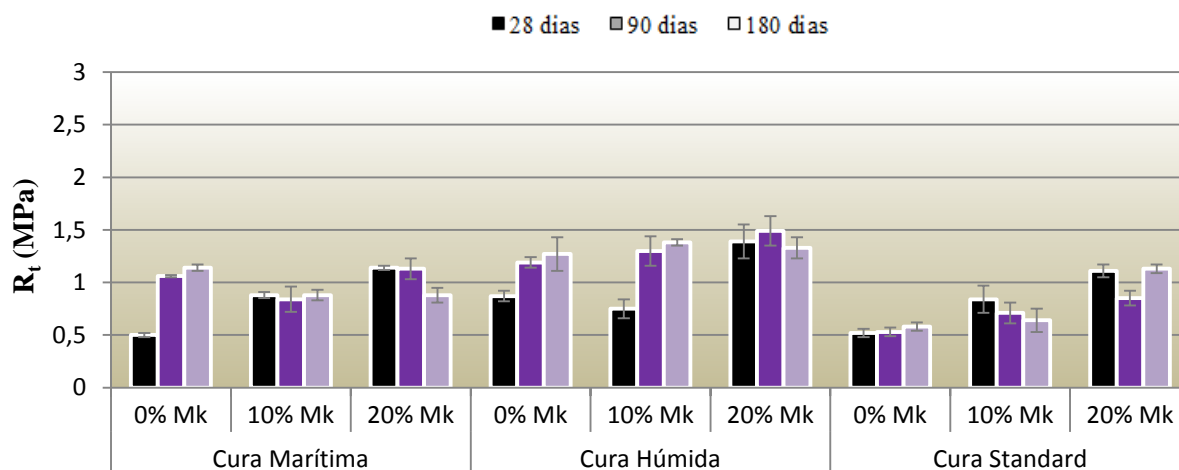


Figura 7.4 – Resistência à tração das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias (cam base em [GRILO, 2013])

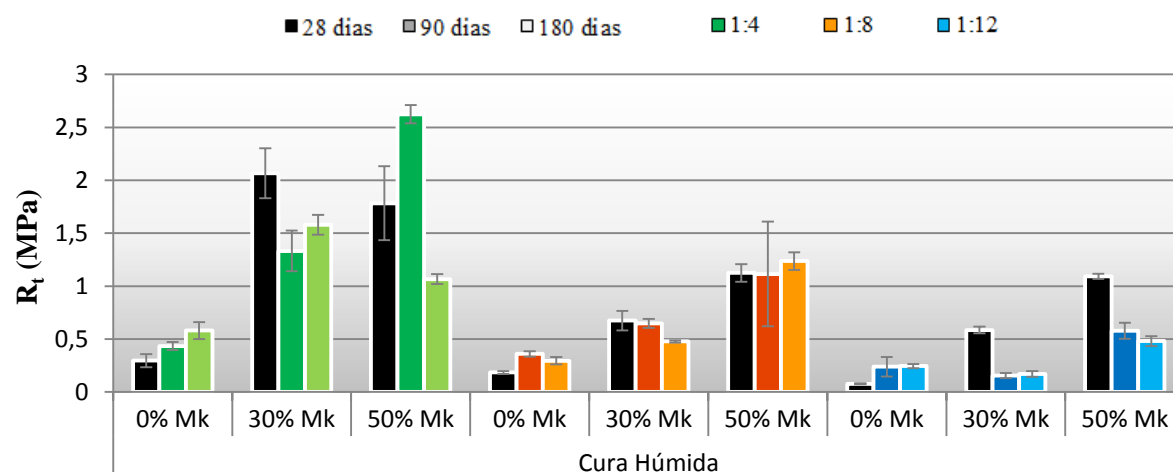


Figura 7.5 – Resistência à tração das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias (com base em [BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013])

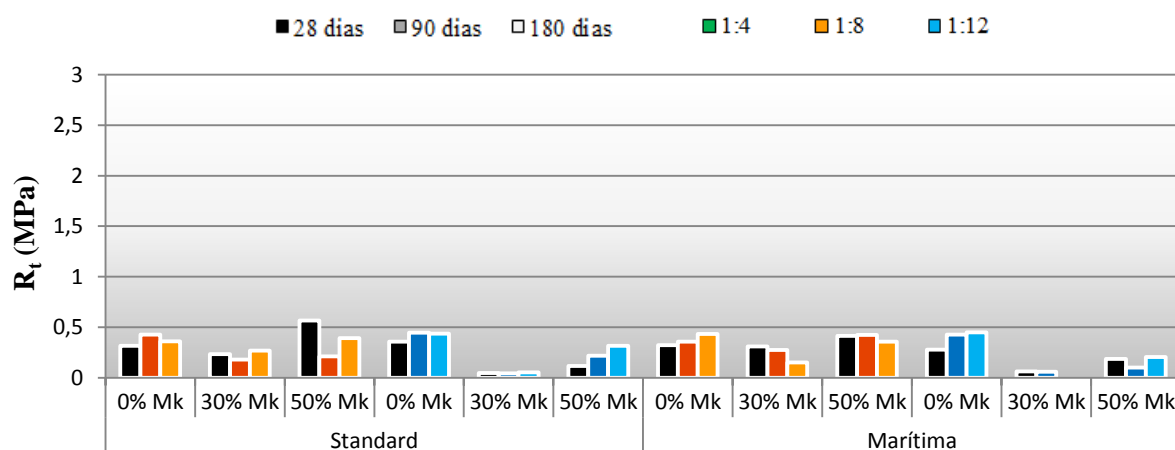


Figura 7.6 – Resistência à tração das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 nas curas standard e marítima aos 28, 90 e 180 dias (com base em [MERGULHÃO, em finalização])



Analisando apenas as condições de cura verifica-se que os valores mais elevados de resistência à tração correspondem à cura húmida. Nas curas standard e marítima não se observa um padrão definido da evolução das resistências à tração ao longo do tempo. Contudo se se analisarem as argamassas de traço em massa 1:12 verifica-se uma redução de  $R_t$  com a incorporação de metacaulino.

No que diz respeito ao módulo de elasticidade dinâmico, de uma forma geral, verifica-se que argamassas com maior  $E_d$  apresentam maior  $R_t$ ; no entanto existe alguma disparidade nomeadamente nas argamassas de cura húmida e traço em massa 1:8.

Verifica-se ainda que, a longo prazo, as argamassas de 0% e 50% Mk, de cura standard e marítima, e de traço em massa 1:8 não apresentam uma diferença significativa no valor da resistência à tração. No entanto, a incorporação de metacaulino aumenta o valor de  $R_t$  a curto prazo (28 dias). O mesmo sucede com as argamassas de cura húmida, traço 1:12 e de 0, 30 e 50% Mk, situação em que o aumento de  $R_t$  a curto prazo é significativo.

Quando analisadas as argamassas de referência NHL e CL constata-se que os maiores valores de  $R_t$  estão associados às NHL, resultado que condiz com a evolução dos valores de  $E_d$ . Quando incorporado o metacaulino nas argamassas CL de traço em massa 1:8 e 1:12, e particularmente na cura húmida, conseguem obter-se valores próximos aos de NHL de referência. Conclui-se portanto que, em certas ocasiões, as argamassas CL com a pozolana em estudo apresentam comportamentos mecânicos semelhantes às NHL.

### **7.3.3 Resistência à compressão**

A evolução dos valores resistência à compressão referentes às argamassas NHL apresenta-se na figura 7.7 e da CL nas figuras 7.8 e 7.9. Nestas figuras apresentam-se os valores médios da resistência à compressão de todas as argamassas às idades de 28, 90 e 180 dias. Podem ainda ser consultados os resultados desta característica das argamassas a todas as curas e respetivas idades no anexo III (Quadro III.3).

De acordo com os dados obtidos da figura 7.7, que apresenta valores de  $R_c$  correspondentes às argamassas NHL, constata-se que, à exceção das argamassas sem incorporação de metacaulino, a cura standard é a que apresenta os valores mais baixos de resistência à compressão, não havendo no entanto uma cura específica, nas argamassas com metacaulino, que se destaque pelos seus valores mais ou menos elevados. Os valores são, portanto, todos da mesma ordem de grandeza e proporcionais às percentagens de metacaulino.

Ainda assim, os valores de resistência à compressão das argamassas com 20% Mk são os mais elevados, em oposição às argamassas sem Mk, que apresentam os valores mais baixos. Por sua vez, as argamassas com 10% Mk sobressaem com os valores mais estáveis em termos de idade e do tipo de cura.

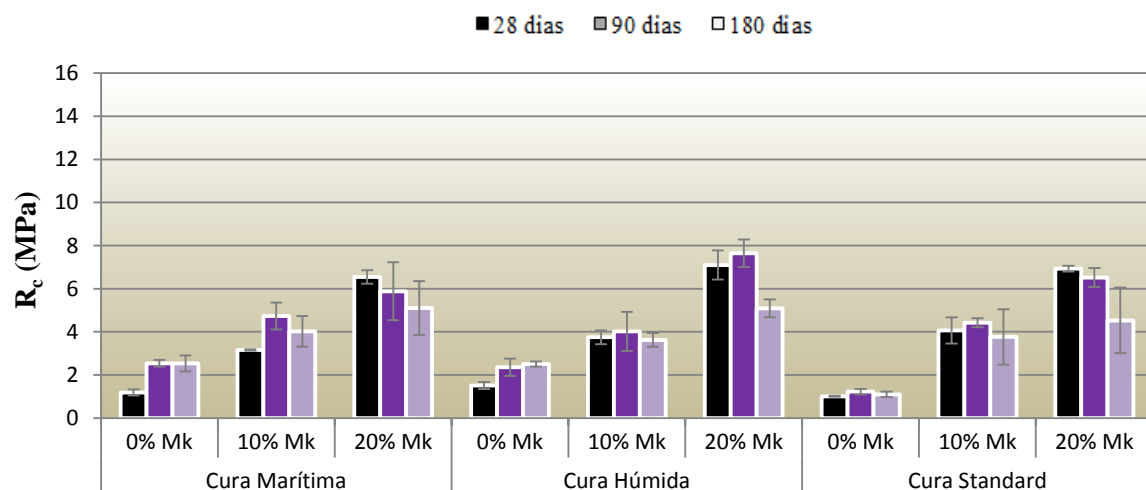


Figura 7.7 – Resistência à compressão das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias (com base em [GRILO, 2013])

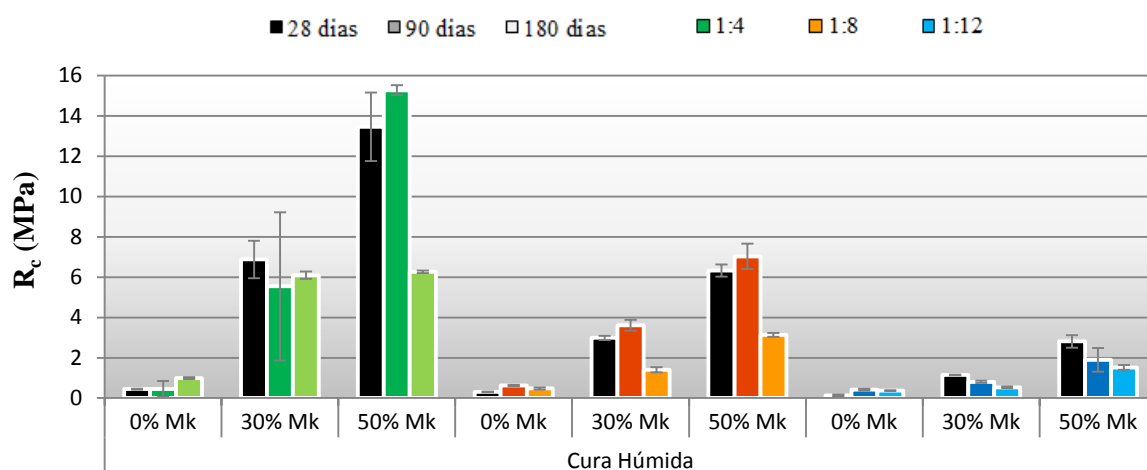


Figura 7.8 – Resistência à compressão das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias (com base em [BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013])

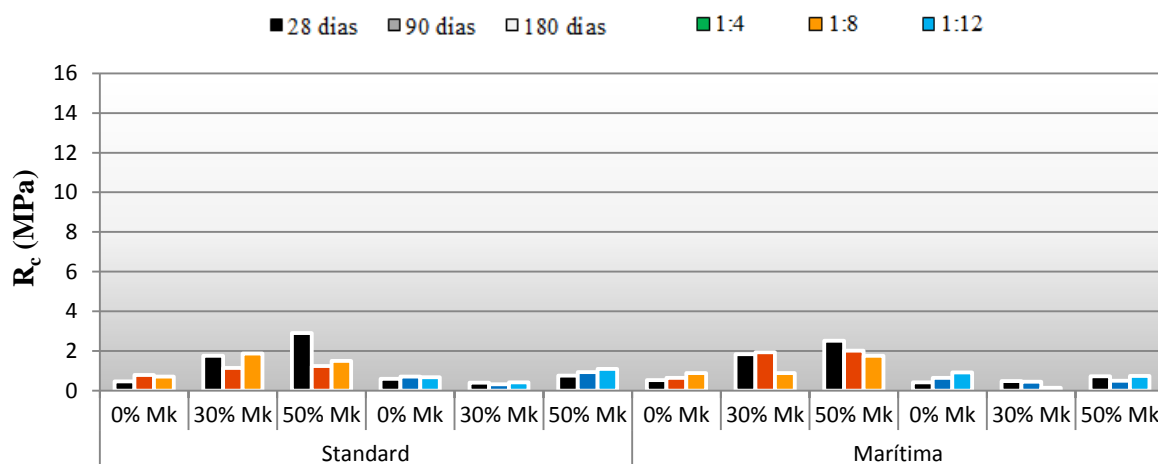


Figura 7.9 – Resistência à compressão das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 nas curas standard e marítima aos 28, 90 e 180 dias (com base em [MERGULHÃO, a publicar em 2014])

Aos 90 dias as argamassas sem metacaulino atingem valores de  $R_c$  semelhantes aos de 180 dias, enquanto as argamassas com 10 e 20% Mk sofrem um decréscimo dos seus valores a longo prazo (180 dias). Para as argamassas com 20% Mk esse decréscimo apresenta-se mais acentuado.

Comparando estes resultados com os dos valores de módulo de elasticidade dinâmico observa-se uma correspondência da evolução praticamente idêntica. A diferença encontra-se nas argamassas sem metacaulino e de cura standard, situação em que se esperava resistências à compressão ligeiramente superiores.

Analisando o comportamento das argamassas CL (figuras 7.8 e 7.9) observa-se que os valores mais elevados de resistência à compressão correspondem às argamassas na cura húmida e traço em massa 1:4. Por oposição estão as argamassas nas curas standard e marítima de traço em massa 1:12.

As argamassas que foram sujeitas a condições de cura standard e marítima não apresentam um padrão definido da evolução das resistências ao longo do tempo, tal como sucede com os valores de resistência à tração.

Efetuada uma análise global das argamassas CL sujeitas a cura húmida observa-se que estas, sem a adição de metacaulino, não apresentam diferenças consideráveis nos valores de  $R_c$ ; contudo verifica-se que a incorporação de metacaulino faz aumentar significativamente estes valores. Este aumento também se verifica nas argamassas de traço em massa 1:8 e 1:12, diminuindo no entanto com o traço.

Nas argamassas na cura húmida e de traço em massa 1:4 observa-se que o valor de  $R_c$  aos 180 dias é praticamente igual com 30 e 50% Mk. Contudo, na argamassa com 50% Mk o valor de  $R_c$  aos 28 e 90 dias é o dobro daquele que se obtém aos 180 dias. Nas argamassas na cura húmida verifica-se ainda que estas apresentam valores de  $R_c$  iniciais (28 e 90 dias) bastante superiores aos de maior idade (180 dias).

Por fim, e comparativamente com os valores de módulo de elasticidade dinâmico, observa-se que a evolução de  $E_d$  corresponde à evolução dos valores de  $R_c$  nas argamassas CL, sendo apenas expectáveis resistências mais elevadas nas argamassas de traço ponderal 1:12 na cura húmida, nomeadamente aos 28 dias de idade.

Quando comparado o efeito do ligante nas resistências à compressão observa-se um paralelismo na evolução das suas características com as resistências à flexão. Em cura húmida as argamassas CL de traço em massa 1:8 e com incorporação de metacaulino registam um comportamento semelhante às NHL, e valores de  $R_c$  superiores às NHL de referência.

### **7.3.4 Absorção de água por capilaridade**

Após traçadas as curvas de absorção de água por ascensão capilar, a respetiva análise permite obter o coeficiente de capilaridade (CC), valor obtido através do declive da reta do troço inicial da curva

de absorção, que traduz a maior ou menor velocidade de absorção de água em cada argamassa, e o valor assintótico (VA) que corresponde ao valor máximo da quantidade de água absorvida pela argamassa.

A determinação destes valores assume alguma importância na avaliação do comportamento das argamassas face à ação da água da chuva ou do terreno e aos ciclos de gelo-degelo que induzem tensões não desejadas no interior das argamassas. De um modo geral as argamassas mais favoráveis são as que apresentam menores valores de CC e de VA, com menor velocidade de absorção de água e menor quantidade total de água absorvida.

Como referido anteriormente, e dada a grande quantidade de informação obtida dos ensaios realizados, decidiu-se por não apresentar as curvas de absorção de água, apresentando apenas os valores de coeficiente de capilaridade e de valor assintótico. Pretende-se retirar as informações mais importantes e apresentá-las de forma simples e objetiva sendo portanto apresentados esses dados em gráficos de barras. Os valores médios e desvios padrão dos coeficientes de capilaridade e valores assintóticos podem ser consultados no anexo III (quadros III.4 e III.5).

A evolução dos valores do coeficiente de capilaridade e do valor assintótico das argamassas NHL pode ser consultada nas figuras 7.10 e 7.11, respetivamente. No que diz respeito aos valores de CC observa-se que os menores valores correspondem às argamassas com 20% Mk, independentemente do tipo de cura, e os maiores nas argamassas 0% Mk. A cura standard apresenta de forma geral uma maior estabilização nos valores de CC ao longo do tempo. Regista-se ainda, em todas as curas, um aumento do valor de CC dos 28 para os 180 dias nas argamassas 20% Mk e uma grande estabilidade, em geral, de valores nas argamassas 10% Mk, nomeadamente entre os 28 e os 180 dias.

Relativamente aos valores assintóticos todas as argamassas apresentam maiores valores de VA aos 28 dias, diminuindo aos 180 dias, com exceção da argamassa na cura húmida e 10% Mk. De uma forma geral as argamassas sem incorporação de metacaulino registam os valores mais reduzidos de VA em todas as idades, exceto a argamassa 20% Mk na cura húmida aos 90 dias, que regista um acentuado decréscimo em relação aos 28 dias.

Deve ter-se especial atenção às condições em que este ensaio é realizado pelo simples facto dos valores assintóticos serem calculados com base em meios provetes que apenas em termos médios se podem considerar com volume semelhante. Assim um acréscimo face às argamassas com metacaulino aos 180 dias de idade não se pode considerar como sendo muito elevado [GRILO, 2013].

No que diz respeito às argamassas de cal aérea pode consultar-se nas figuras 7.12 e 7.13 a evolução dos valores do coeficiente de capilaridade e do valor assintótico, respetivamente. Note-se que os valores de CC e VA das argamassas CL em cura húmida e aos 28 dias de idade foram obtidos sem impermeabilização lateral dos provetes.

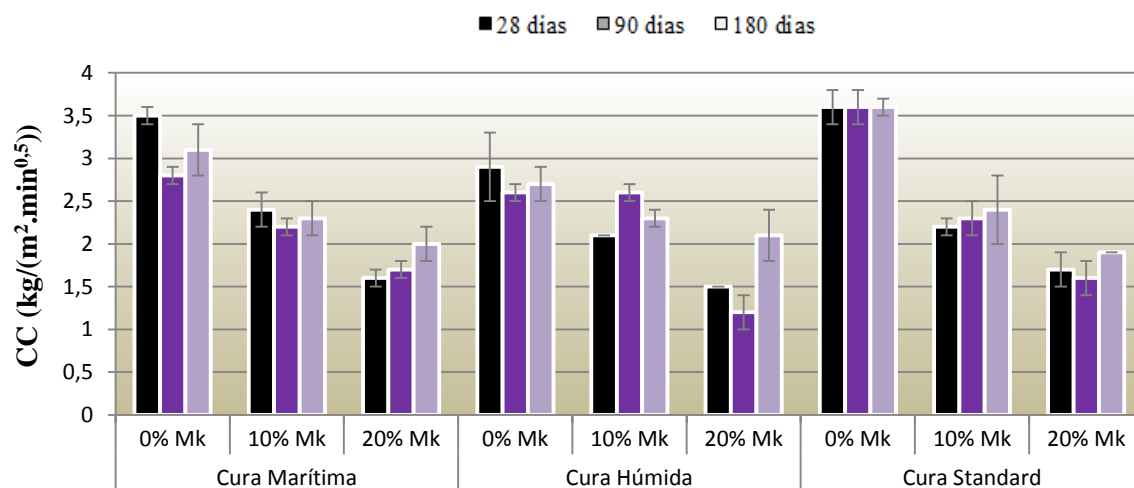


Figura 7.10 – Coeficiente de capilaridade das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias (com base em [GRILO, 2013])

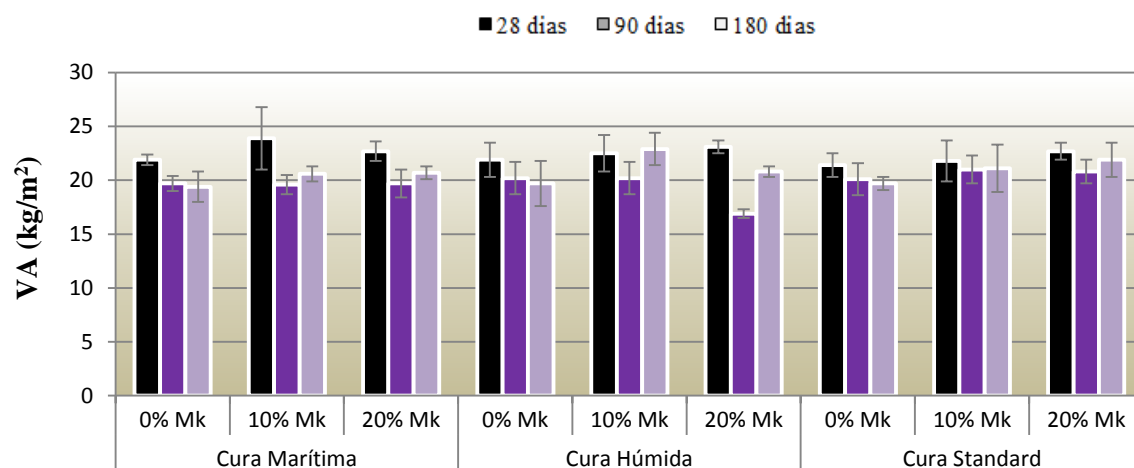


Figura 7.11 – Valor assintótico das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias (com base em [GRILO, 2013])

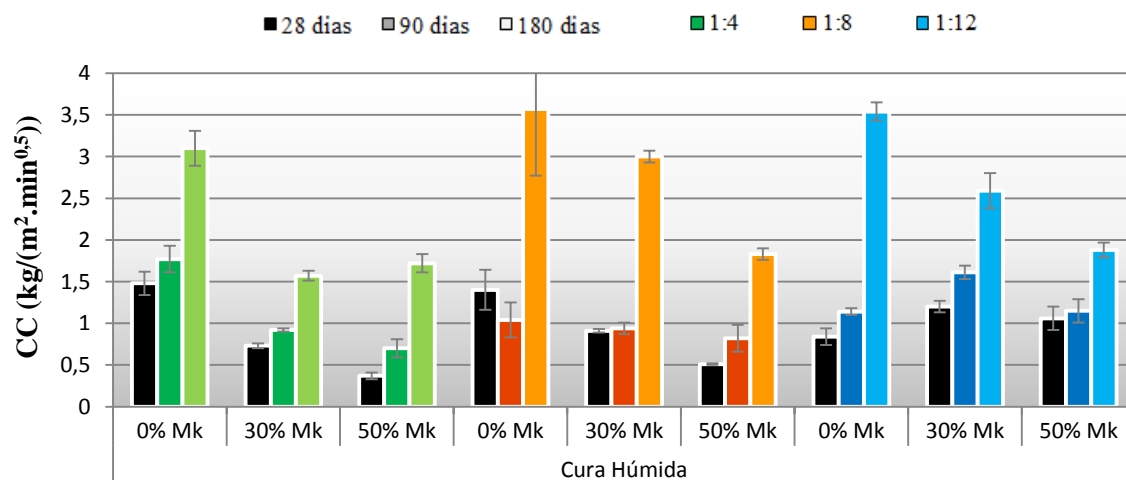


Figura 7.12 – Coeficiente de capilaridade das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias (com base em [BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013])

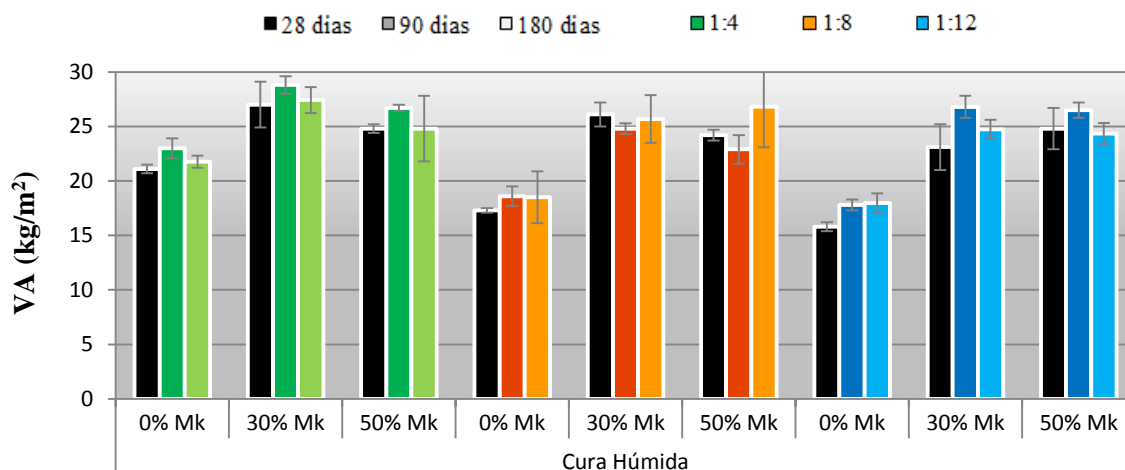


Figura 7.13 – Valor assintótico das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias (com base em [BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013])

Pela análise da figura 7.12 constata-se que os maiores valores de coeficiente de capilaridade correspondem às argamassas sem incorporação de metacaulino aos 180 dias de idade. No entanto, de uma forma geral, mesmo com incorporação de metacaulino as argamassas de 180 dias apresentam um valor de CC superior às restantes idades de cura. Verifica-se também que, com a incorporação de metacaulino, as argamassas tendem a diminuir a sua velocidade de absorção de água. Efetuando uma análise a um lote mais restrito de argamassas - a título de exemplo as argamassas na cura húmida, traço ponderal 1:12 e sem incorporação de metacaulino -, observa-se que os valores de CC aumentam com a idade, o que acontece com a maior parte dos restantes casos. Em suma, a velocidade de absorção de água tende a aumentar com a idade.

A figura 7.13 apresenta os valores assintóticos das argamassas CL, donde se destacam as argamassas de traço em massa 1:4 (ligante:agregado) com os valores mais elevados. No entanto, não se pode afirmar que exista grande variação destes valores entre as várias argamassas. Nota-se, no entanto, que as argamassas de traço 1:4 e 1:12 não registam alterações significativas de VA aos 28 e 180 dias. No entanto, verifica-se a ocorrência de um ligeiro aumento da quantidade máxima de água absorvida aos 90 dias de idade, podendo essa ligeira diferença estar associada à ausência de impermeabilização lateral. As argamassas sem metacaulino registam, comparativamente às com metacaulino, uma menor capacidade de absorver água.

Da análise das figuras 7.10 a 7.13 observa-se que a longo prazo as argamassas NHL apresentam uma velocidade de absorção de água semelhante às CL. Contudo a idades jovens, nomeadamente aos 28 e 90 dias as argamassas CL, e independentemente dos teores de metacaulino, as argamassas CL apresentam uma menor velocidade de absorção de água.

As argamassas CL de referência apresentam valores de VA semelhantes às NHL. Quando incorporado o metacaulino nas CL observa-se uma mais elevada quantidade máxima de água absorvida comparativamente com as argamassas NHL presumindo-se existir maiores forças capilares conferidas pelo aumento da porosidade, nomeadamente de poros com menores dimensões.

### 7.3.5 Secagem

Após traçada a curva de secagem, a respetiva análise permite obter a taxa de secagem (TS), valor obtido através do declive da reta do troço inicial da curva de secagem, que traduz a maior ou menor velocidade de secagem em cada argamassa, e o índice de secagem (IS), que corresponde à evolução da secagem global.

A determinação destes valores assume alguma importância na avaliação do comportamento das alvenarias face à presença de água no seu interior. De um modo geral as argamassas mais favoráveis são as que apresentam maiores valores de taxa de secagem e menores de índice de secagem, correspondentes a uma maior velocidade de secagem inicial e uma maior facilidade de secagem global, respetivamente.

Da mesma forma que não se apresentaram as curvas de absorção de água, também não serão apresentadas as curvas de secagem, apresentando-se apenas os valores de TS e IS. Os valores médios e desvios padrão das taxas de secagem e de índices de secagem podem ser consultados no anexo III (quadros III.6 e III.7, respetivamente).

A figura 7.14 apresenta a evolução da taxa de secagem das argamassas NHL dos 28 aos 180 dias. De uma forma geral observa-se a diminuição do valor da TS ao longo do tempo em todas as argamassas. Isto significa que os provetes com 28 dias de idade garantem uma maior velocidade de secagem inicial, enquanto os provetes com 180 dias de idade garantem uma velocidade de secagem inicial menor. Porém, não se regista uma argamassa, ou condição de cura, que se destaque pelos seus maiores ou menores valores de TS apresentando-se com valores semelhantes.

A evolução do índice de secagem para as argamassas NHL, por sua vez, pode ser consultada na figura 7.15. A sua análise permite constatar a diminuição de IS ao longo do tempo. Significa isto que as argamassas NHL com 180 dias de idade, independentemente da condição de cura e teor de substituição de metacaulino, embora garantam uma velocidade de secagem inicial menor, apresentam maior facilidade de secagem global. O mesmo gráfico permite ainda observar que as argamassas 20% Mk apresentam maiores valores de IS em todas as idades, traduzindo-se numa maior dificuldade de secagem. Em contrapartida, as argamassas sem incorporação de metacaulino apresentam maior facilidade de secagem (menores valores de IS). Destaca-se ainda a cura húmida, que de entre as restantes, é aquela onde se registam os maiores valores de IS.

As figuras 7.16 e 7.17 apresentam os valores de TS e de IS das argamassas CL, respetivamente. Os valores obtidos aos 28 dias não se encontram nas seguintes figuras pelo facto de não se ter impermeabilizado os provetes lateralmente. Sendo a superfície de secagem maior, os valores a 28 dias não podem ser comparados com os que se encontram apresentados (90 e 180 dias). Analisando as figuras observa-se uma evolução de TS semelhante às argamassas NHL, isto é, TS diminui com o tempo. Não se destaca nenhuma argamassa pelo seu teor de metacaulino ou traço volumétrico, sendo estes valores praticamente idênticos.

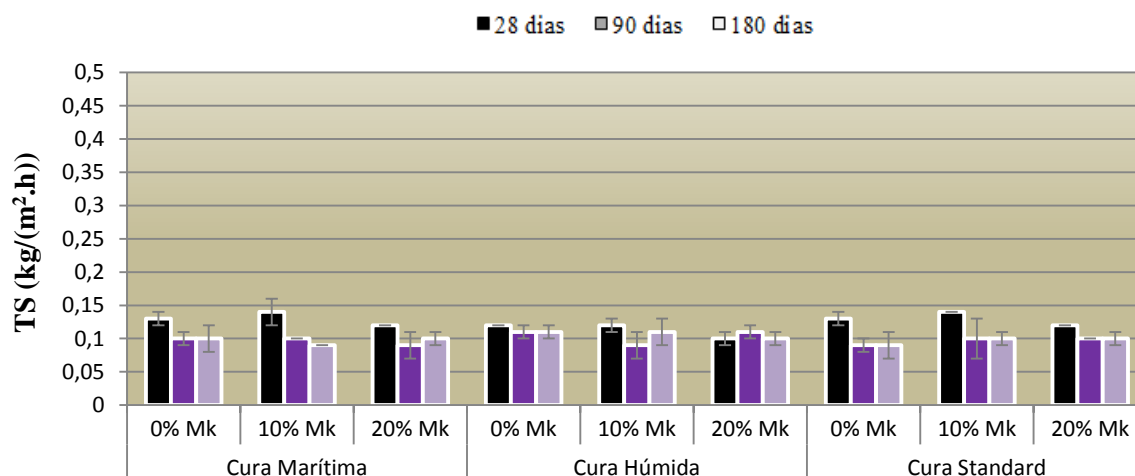


Figura 7.14 – Taxa de secagem das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias (com base em [GRILO, 2013])

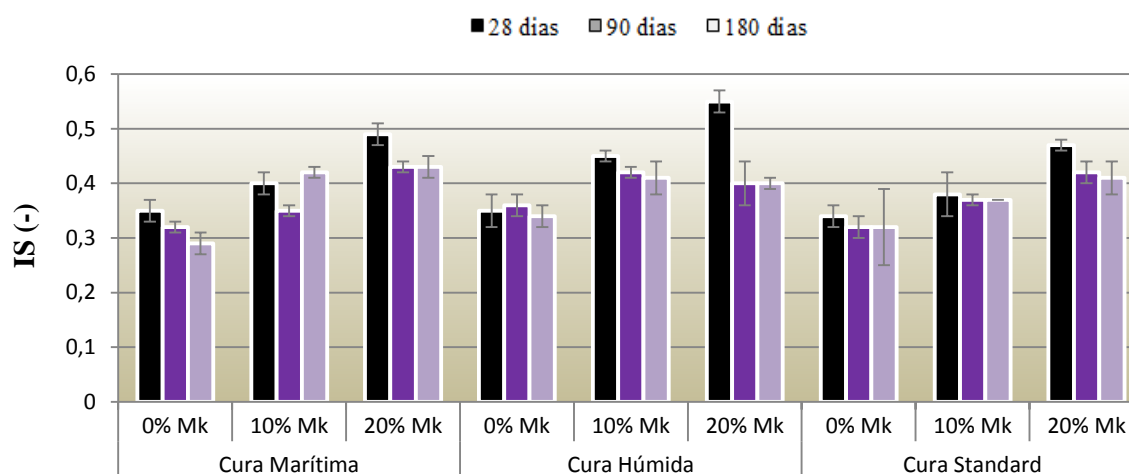


Figura 7.15 – Índice de secagem das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias (com base em [GRILO, 2013])

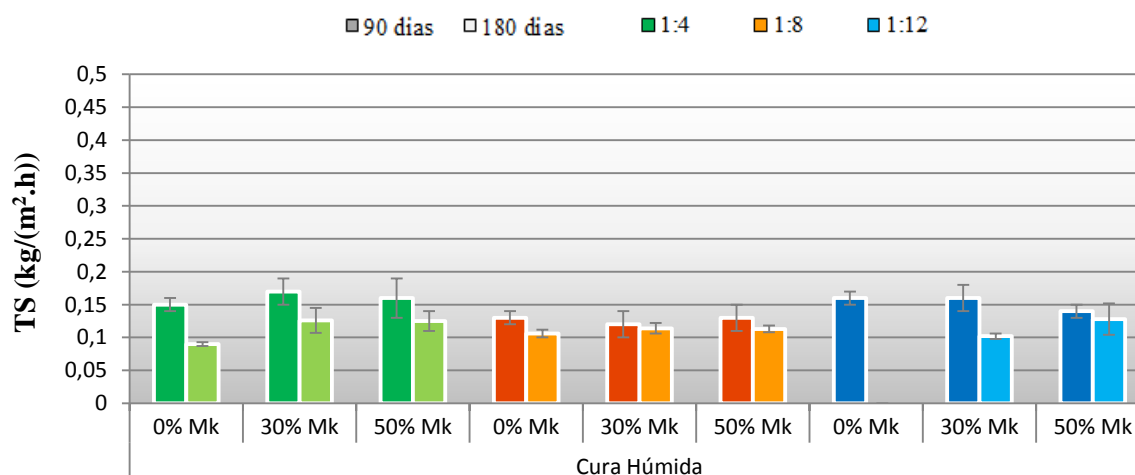


Figura 7.16 – Taxa de secagem das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 90 e 180 dias (com base em [BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013])



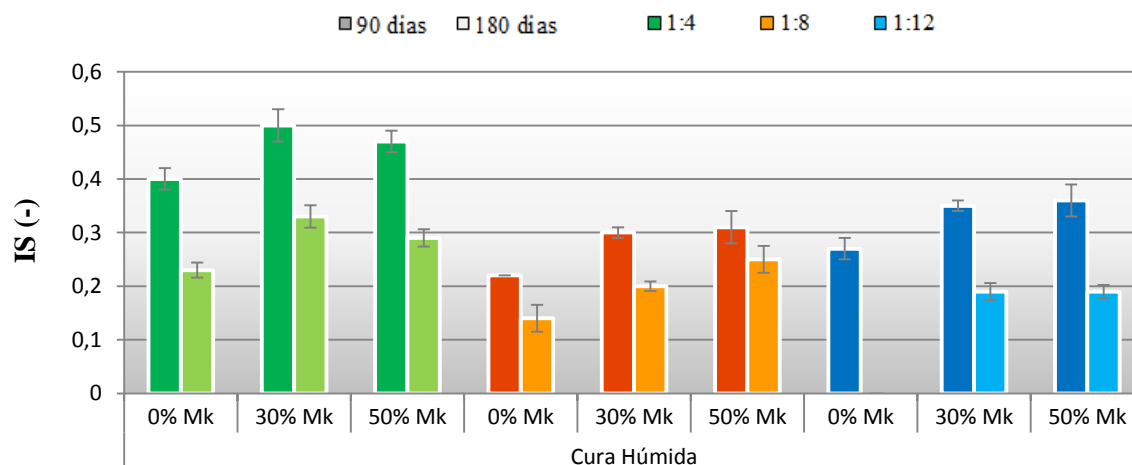


Figura 7.17 – Índice de secagem das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 90 e 180 dias (com base em [BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013])

Relativamente aos valores de IS verifica-se, pela análise da figura 7.17, que as argamassas de traço em massa 1:8 aos 180 dias assumem os menores valores e que, com o tempo, as argamassas CL apresentam uma maior facilidade de secagem global.

Quando avaliada a influência do ligante nas características de secagem das argamassas observa-se que as argamassas CL a idades jovens (90 dias) apresentam uma maior velocidade de secagem inicial. No entanto, aos 180 dias, as argamassas CL apresentam um comportamento idêntico às NHL. No que diz respeito aos valores de IS e principalmente a idades avançadas observa-se uma maior facilidade de secagem global nas argamassas CL. A incorporação de metacaulino apenas tem influência nos valores de IS, dificultando a secagem global das argamassas tanto nas CL como nas NHL.

### 7.3.6 Porosidade aberta e massa volúmica aparente

O ensaio que consiste em pesagens hidrostáticas permitiu obter resultados de porosidade aberta ( $P_{ab}$ ) e de massa volúmica aparente (MVA). Nas figuras 7.18 a 7.20 apresentam-se os gráficos que mostram a evolução destes dois parâmetros nas argamassas NHL e CL. Os respetivos valores médios e desvios padrão podem ser consultados no anexo III (quadros III.8 e III.9).

A análise da figura 7.18 permite concluir que nenhuma das argamassas se destaca pelo seu maior ou menor valor de porosidade aberta. Ainda assim, verifica-se um ligeiro decréscimo deste valor ao longo do tempo em todas as argamassas. A figura 7.19, que apresenta a evolução do valor de massa volúmica aparente das argamassas NHL, destaca uma evolução crescente ao longo do tempo para todas as argamassas. Observa-se ainda que os valores mais elevados de MVA correspondem às argamassas sem incorporação de metacaulino, diminuindo com a incorporação deste. Relativamente às condições de cura, e embora não exista grande diferença entre elas, pode afirmar-se que a cura marítima origina a maior quantidade de poros durante a reação de hidratação.

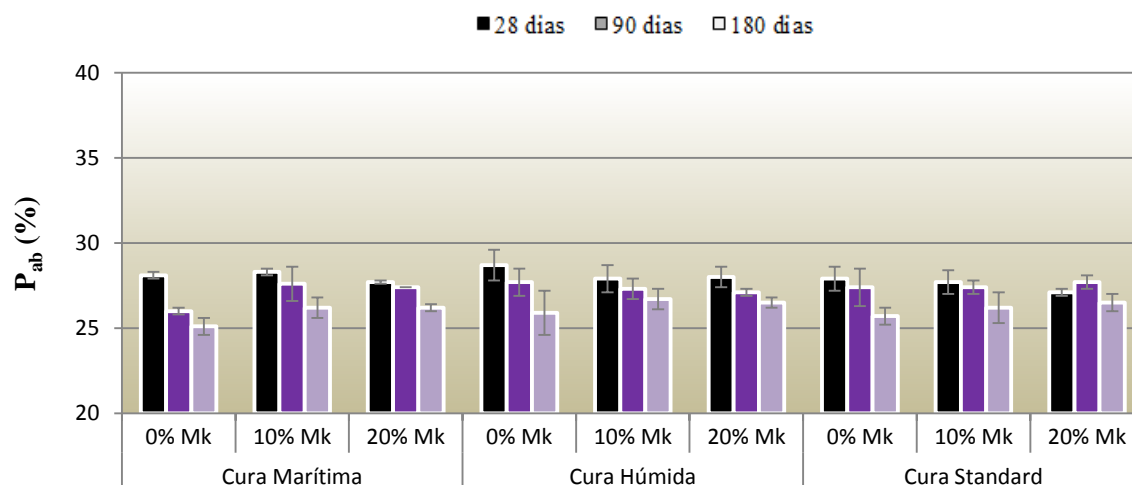


Figura 7.18 – Porosidade aberta das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias (com base em [GRILO, 2013])

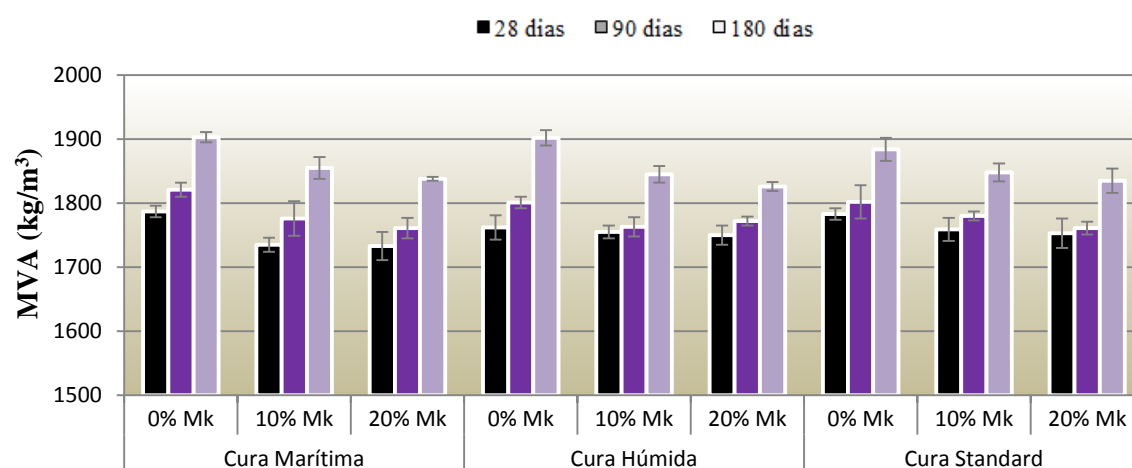


Figura 7.19 – Massa volúmica aparente das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias (com base em [GRILO, 2013])

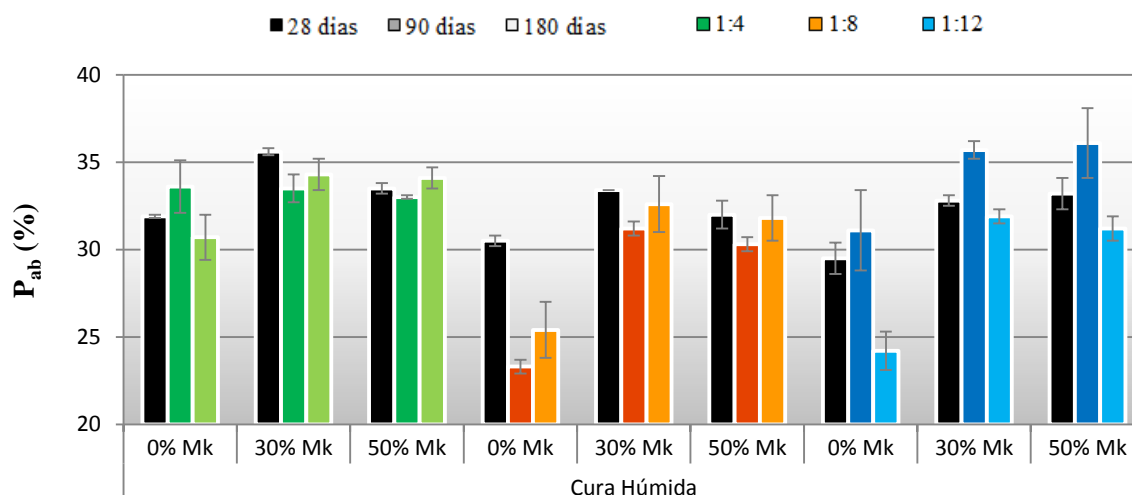


Figura 7.20 – Porosidade aberta das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias (com base em [BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013])

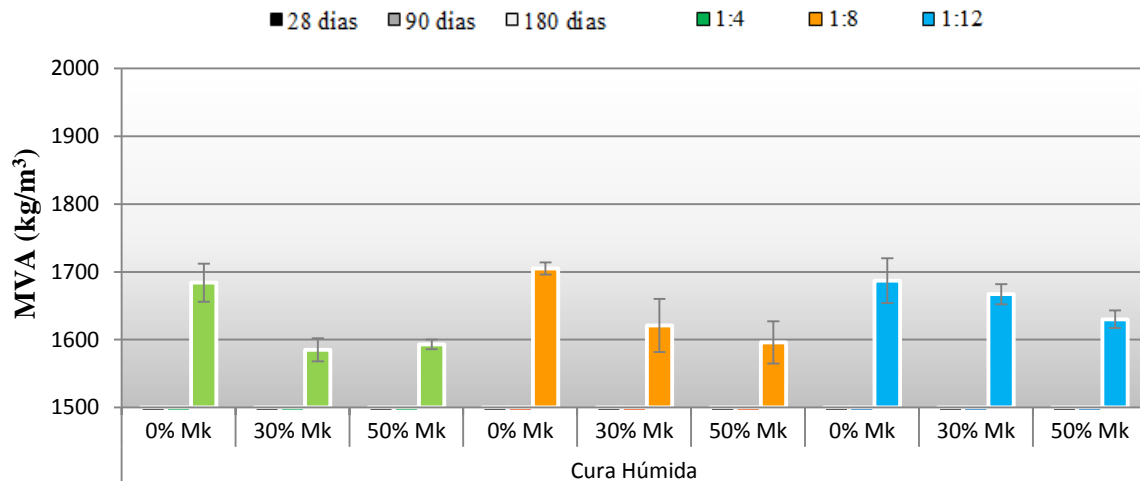


Figura 7.21 – Massa volúmica aparente das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 180 dias (com base em [BANDEIRA, 2012])

No que diz respeito às argamassas CL, apresentam-se nas figuras 7.20 e 7.21 a evolução ao longo do tempo dos valores de porosidade aberta e massa volúmica aparente, respetivamente. De notar que apenas se apresentam os valores de MVA aos 180 dias das argamassas de cal aérea.

Da análise da figura 7.20 verifica-se que a ausência de metacaulino conduz a uma menor formação de poros durante a hidratação destas argamassas. A adição de 30% de metacaulino permite obter os maiores valores de porosidade aberta sendo, de uma forma geral, as argamassas de traço ponderal 1:4 as que apresentam maiores valores e uma certa homogeneidade comparativamente às restantes. Com a idade estes valores tendem a diminuir independentemente do traço volumétrico ou da quantidade de metacaulino incorporado.

A figura 7.21 não permite retirar conclusões acerca da evolução dos valores de MVA entre diferentes idades; no entanto observa-se que a incorporação de metacaulino tende a diminuir os valores de massa volúmica aparente nas argamassas aos 180 dias.

Comparando os resultados obtidos e avaliando a influência do tipo de ligante observa-se que as argamassas CL apresentam maior porosidade aberta e menor massa volúmica aparente. Independentemente do diâmetro dos poros conclui-se que as argamassas NHL são menos porosas que as CL e que a introdução de metacaulino apenas leva à diminuição de  $P_{ab}$  e MVA das argamassas CL.

### 7.3.7 Resistência aos sulfatos

As figuras que se apresentam nesta secção exibem a evolução do ensaio de resistência aos sulfatos das diversas argamassas a diferentes idades. Mostra-se ainda o registo da rotura característica de alguns provetes ensaiados. Podem ainda consultar-se os quadros III.9, III.10 e III.11 do anexo III com os valores das perdas de massa de cada argamassa ao longo do tempo de ensaio.

De acordo com a figura 7.22, em que se observa a evolução aos 28 dias das argamassas NHL, verifica-se que as argamassas com 10% Mk oferecem menor resistência, registando-se perdas de massa

significativas ao 7º ciclo e a destruição total do provete antes do fim do ensaio. Em oposição, encontram-se as argamassas sem incorporação de metacaulino que apresentam os maiores valores de resistência ao ataque por sulfatos, registrando as primeiras perdas de massa só a partir do 13º ciclo. Estes provetes, por sua vez, resistiram até ao fim do ensaio, embora com perdas na ordem dos 70%, com exceção dos de cura Standard, que foram totalmente destruídos antes do ensaio se dar por terminado.

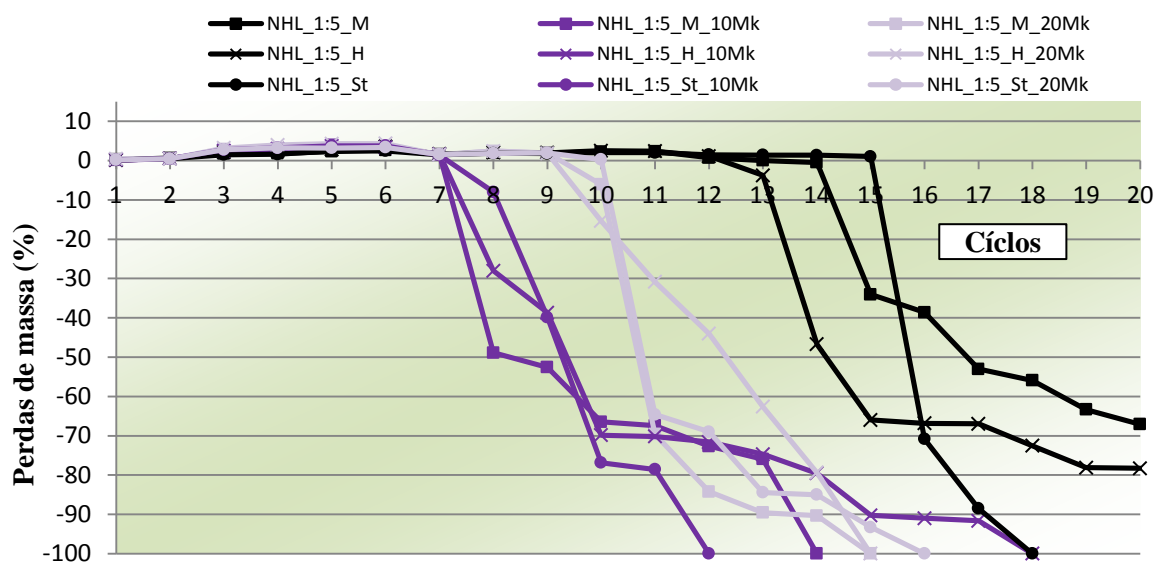


Figura 7.22 – Resistência aos sulfatos das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 28 dias (com base em [GRILO, 2013])

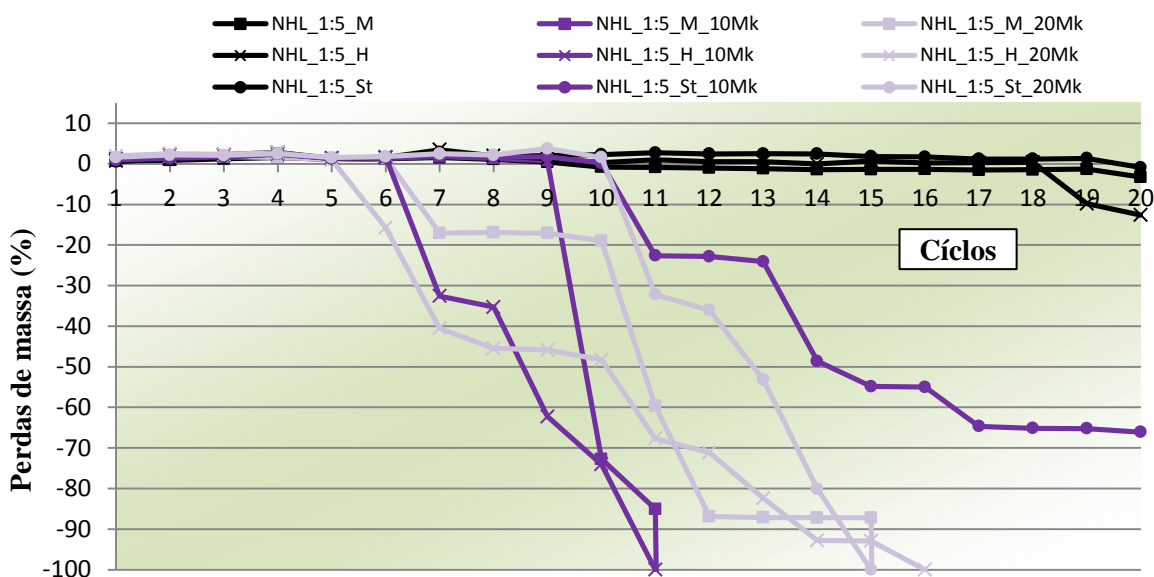


Figura 7.23 – Resistência aos sulfatos das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St, aos 90 dias (com base em [GRILO, 2013])

No que diz respeito à rotura característica dos provetes mostra-se, na figura 7.23a, correspondente a um provete de argamassa NHL sem a adição de metacaulino, um desgaste superficial que conduz a fraturas no núcleo, dando-se posteriormente a rotura interna e a destruição do provete.

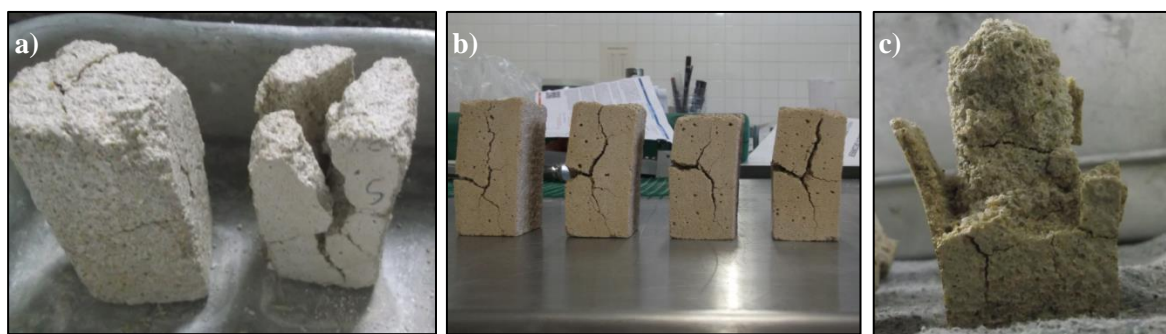


Figura 7.24 – Padrão de rotura: a) NHL 0% Mk; b) NHL 10 e 20% Mk;  
c) Núcleo dos provetes NHL 10 e 20% Mk [GRILO, 2013]

Grilo (2013) observou nos seus provetes de argamassa NHL com a incorporação de metacaulino que surgem fendas em todas as faces laterais, apresentando-se no entanto uma fenda de maiores dimensões que leva à deformação do provete, denotando-se uma reação expansiva, perto do seu núcleo. Todo o material à volta do núcleo é destruído numa primeira fase – figura 7.23c, sendo o núcleo desfeito numa fase posterior.

Relativamente à evolução da resistência aos sulfatos aos 90 dias das argamassas NHL (figura 7.24) observa-se que, à semelhança das argamassas com 28 dias de idade, as argamassas sem incorporação de metacaulino oferecem maior resistência ao ataque por sulfatos. De forma análoga ao verificado à idade de 28 dias, as argamassas com a adição de metacaulino são as que, aos 90 dias, apresentam pior comportamento. A perda de massa ocorre a partir do 5º ciclo sendo os provetes totalmente destruídos antes do final do ensaio, com a exceção dos provetes 10% Mk e na cura standard, com perdas na ordem dos 65% no final do ensaio. Analisando as argamassas pelas condições de cura verifica-se que, aos 90 dias de idade, as da cura standard são as que apresentam, de entre as três curas, as maiores resistências ao ataque por sulfatos.

No que se refere às argamassas de cal aérea, aos 28 dias de idade (figura 7.25) a argamassa CL de traço em massa 1:4 e com 30% de metacaulino é a única que se degradou totalmente ao longo da realização de ensaio. As restantes argamassas CL resistiram até ao final do ensaio com perdas de massa entre os 30 e 85%, e destas as sem metacaulino foram as que apresentaram os menores valores de resistência ao ataque por sulfatos. Relativamente ao teor de ligante observa-se que as argamassas de traço em massa 1:8 apresentam, entre as restantes, os melhores comportamentos.

Aos 90 dias de idade (figura 7.26) observam-se dois grupos de argamassas com comportamentos relativamente semelhantes. As argamassas com base apenas em cal ou 50% Mk de traço em massa 1:4 (CL\_1:4\_H), 1:8 (CL\_1:8\_H e CL\_1:8\_H\_50Mk) e 1:12 (CL\_1:12\_H e CL\_1:12\_H\_50Mk) resistiram ao final do ensaio com perdas na ordem dos 45 a 80%. As restantes argamassas degradaram-se na sua totalidade entre o 6º e 12º ciclo, não se evidenciando um padrão que possa destacar um tipo de argamassa pelo seu traço volumétrico ou teor de metacaulino incorporado.

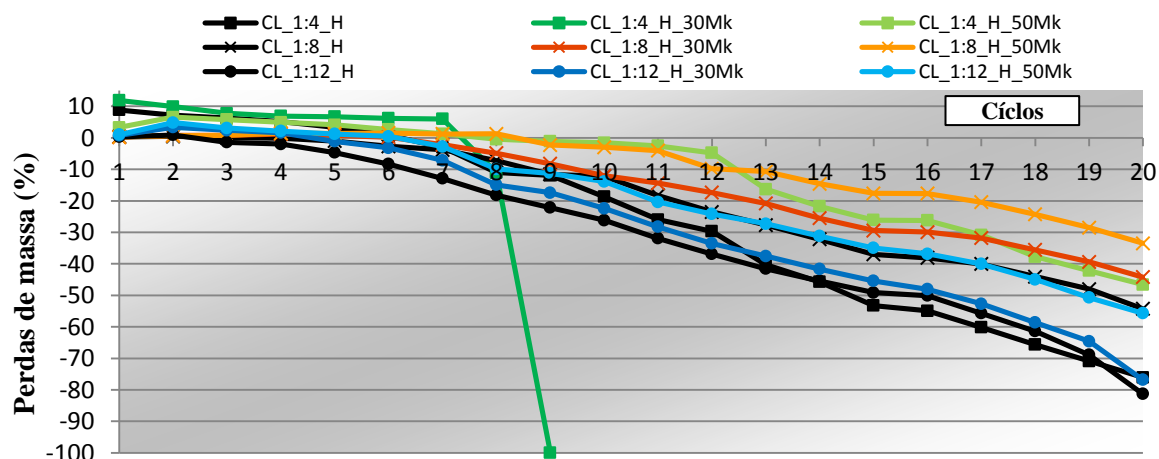


Figura 7.25 – Resistência aos sulfatos das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 28 dias (com base em [BRANCO, 2013])

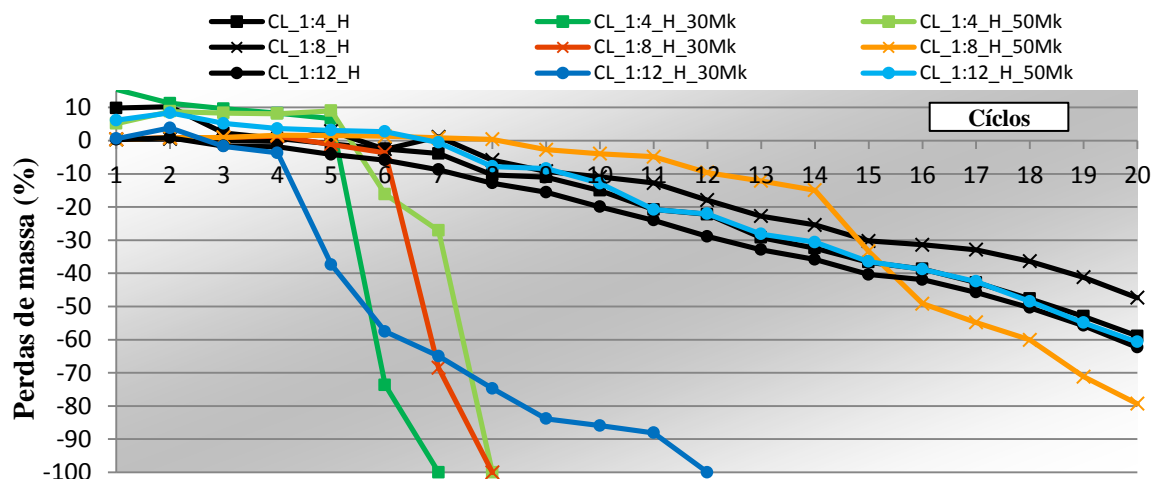


Figura 7.26 – Resistência aos sulfatos das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 90 dias (com base em [BRANCO, 2013])

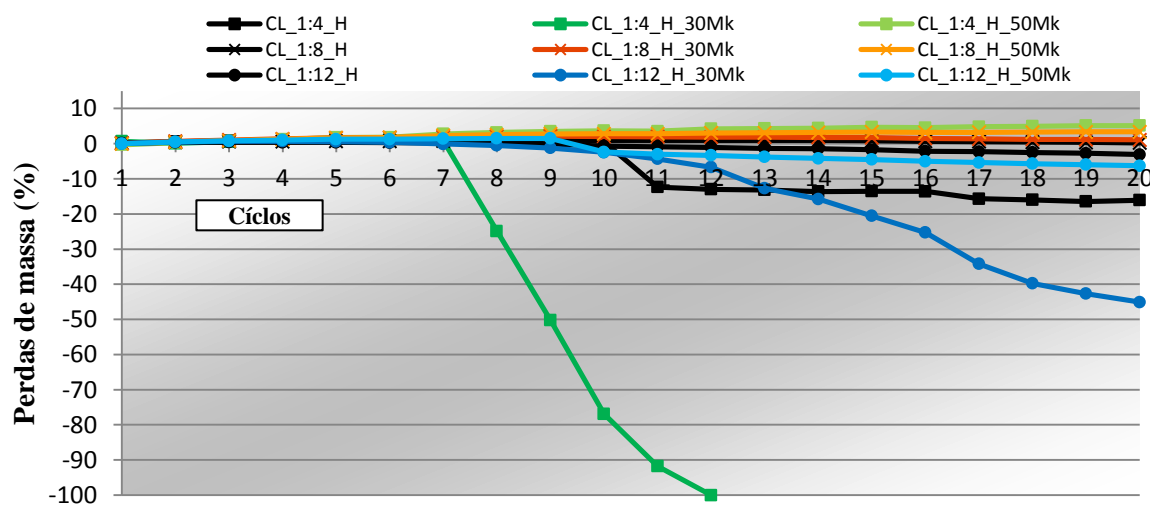


Figura 7.27 – Resistência aos sulfatos das argamassas CL aos traços mássicos 1:4, 1:8 e 1:12 na cura húmida aos 180 dias (com base em [BANDEIRA, 2012])

À semelhança dos 28 dias, aos 180 dias de idade (figura 7.27) a argamassa de traço ponderal 1:4 e com 30% de metacaulino é identificável como a única que se degradou totalmente ao longo da realização do ensaio. Esta argamassa apresenta, ao fim do 7º ciclo, evidências de rotura brusca bastante acentuadas, como se observa na figura 7.28a. A figura 7.28b, por sua vez, apresenta o mesmo provete ao fim do 10º ciclo, onde a degradação desta argamassa é tão evidenciada que um provete apenas se apresenta com o núcleo central. As restantes argamassas apresentam um bom comportamento face ao ataque por sulfatos, verificando-se que, com a idade, estas argamassas de cal aérea apresentam maior resistência ao ataque por sulfatos.

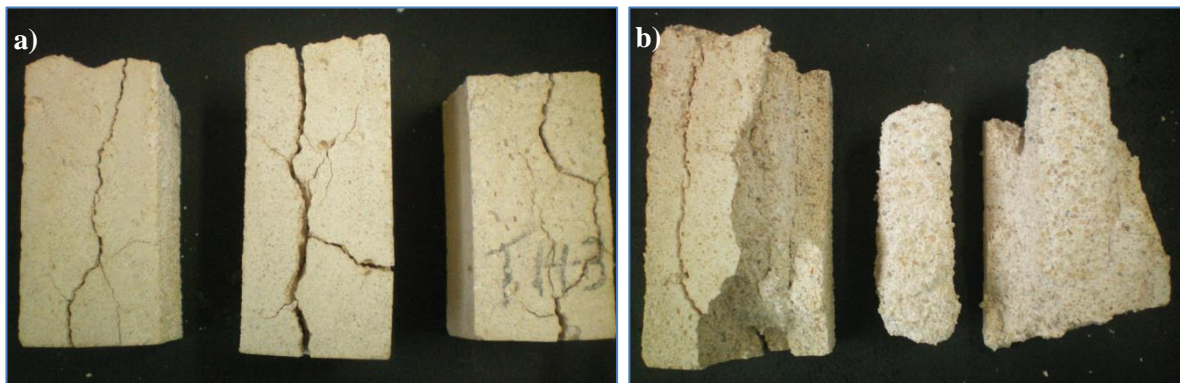


Figura 7.28 – Aspeto dos provetes da argamassa de traço ponderal 1:4 com 30% Mk: a) 7º ciclo; b) 10º ciclo  
[BANDEIRA, 2012]

De acordo com os ensaios realizados por Bandeira (2012), verificou-se que existem diferenças no tipo de degradação das argamassas. Nas argamassas de traço em massa 1:12 o desgaste é contínuo ao longo do ensaio, visto os provetes serem mais friáveis e menos consistentes. No que diz respeito às argamassas de traço mais forte, 1:4, e metacaulino a degradação é repentina, provocada por fendas que surgem e que se agravam ao longo dos ciclos.

Aparentemente a degradação das argamassas de traço 1:12 é provocada por um desgaste da pasta do ligante, que se dissolve na solução, aumentando a friabilidade dos provetes com o decorrer do ensaio [BANDEIRA, 2012].

Da comparação dos valores de perdas de massa das argamassas estudadas observa-se que as argamassas CL oferecem maior resistência ao ataque por sulfatos que as argamassas NHL. Ao longo do tempo as NHL vão oferecendo melhor resistência, contudo as CL continuam a apresentar melhor comportamento. Quando incorporado o metacaulino registam-se melhorias nas resistências das CL, enquanto pioram nas NHL, concluindo-se que a adoção de argamassas CL com metacaulino é uma solução adequada para aplicação em situações em que o ataque por sulfatos seja condicionante.



### 7.3.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A análise por porosimetria de mercúrio permite obter informações acerca da estrutura porosa da argamassa, nomeadamente acerca da quantidade e gama de poros existente. Os dados obtidos no porosímetro permitem traçar gráficos de abcissas logarítmicas, possibilitando a observação da evolução de acordo com as percentagens de metacaulino no ligante, as condições de cura e a idade.

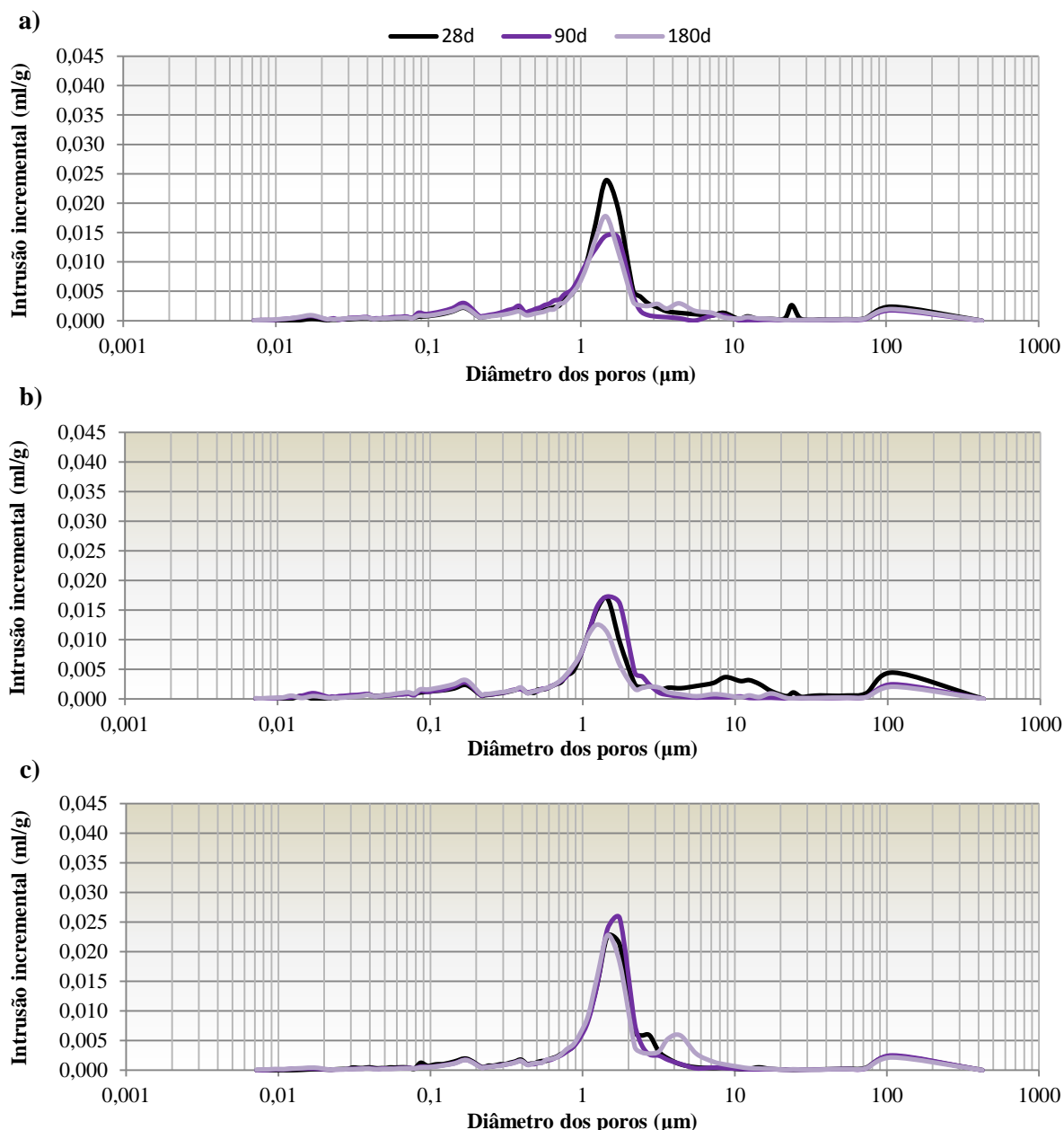


Figura 7.29 – Porosimetria de mercúrio das argamassas de NHL ao traço em massa 1:5 sem metacaulino aos 28, 90 e 180 dias: a) cura marítima; b) cura húmida; c) cura standard (com base em[GRILLO, 2103])

A figura 7.29 ilustra a evolução da distribuição dos poros das argamassas NHL sem adição de metacaulino nas três condições de cura e idade. Verifica-se que a maioria dos poros apresenta tamanhos entre 1 e 2 μm. Ao longo do tempo não se registam alterações significativas, registando-se apenas



algumas diferenças entre curas. A cura standard apresenta maior quantidade de poros entre 1 e 2  $\mu\text{m}$ , enquanto a cura húmida apresenta alguns poros, apenas em idades iniciais (28 dias), entre a gama de valores dos 10 e 100  $\mu\text{m}$ .

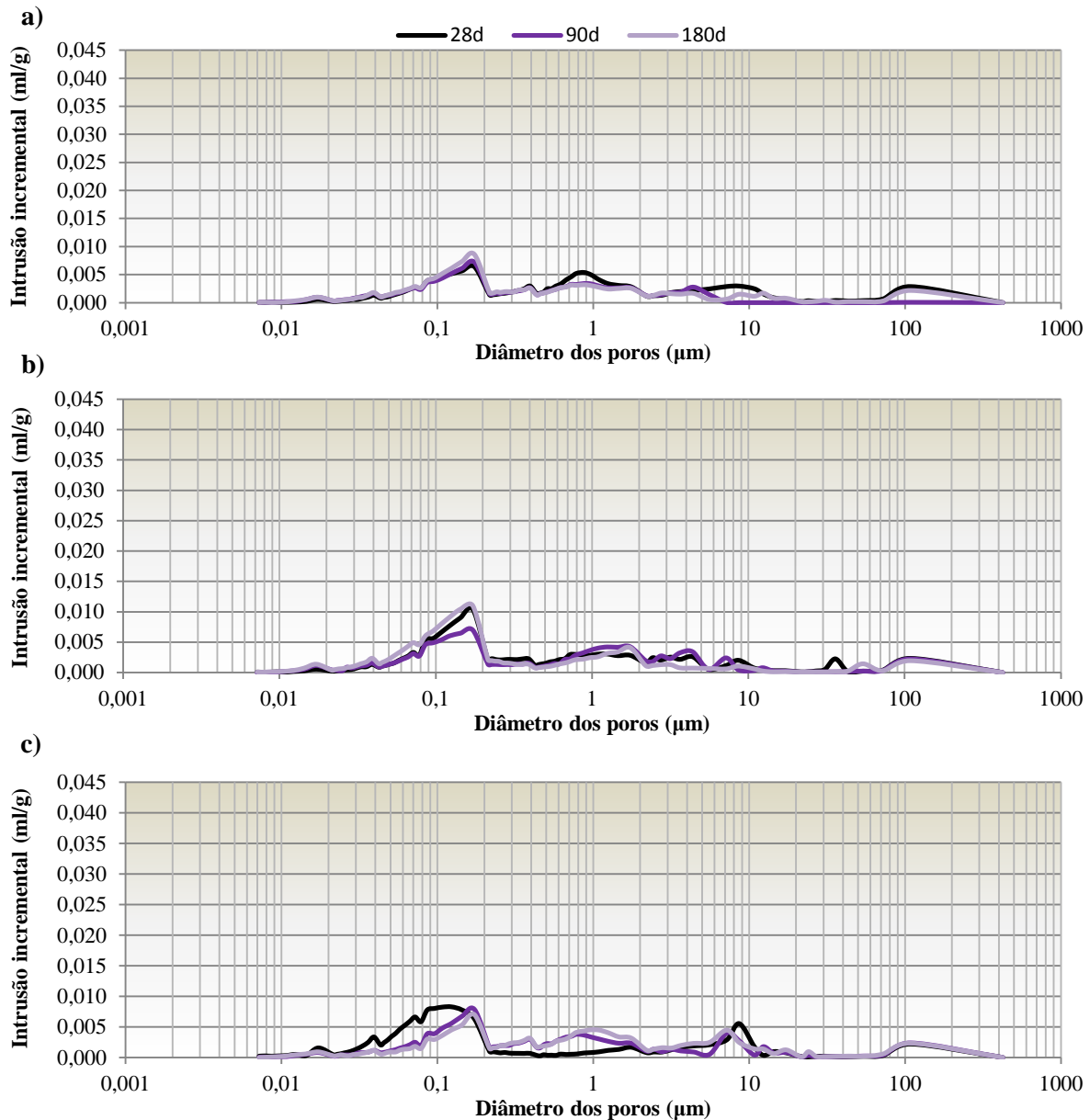


Figura 7.30 – Porosimetria de mercúrio das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 com 10% de metacaulino aos 28, 90 e 180 dias: a) cura marítima; b) cura húmida; c) cura standard (com base em [GRILO, 2013])

Da figura 7.30, que apresenta a evolução da distribuição dos poros das argamassas NHL com 10% de metacaulino nas três condições de cura e idade, observa-se que existe uma grande quantidade de poros de diâmetro da ordem dos 0,2  $\mu\text{m}$  que se mantem ao longo do tempo e independentemente do tipo de cura. Regista-se ainda uma quantidade significativa de poros de tamanho 0,8  $\mu\text{m}$  no caso das argamassas sujeitas a cura húmida, enquanto as argamassas sujeitas a cura standard apresentam poros de dimensão da ordem dos 9  $\mu\text{m}$ .

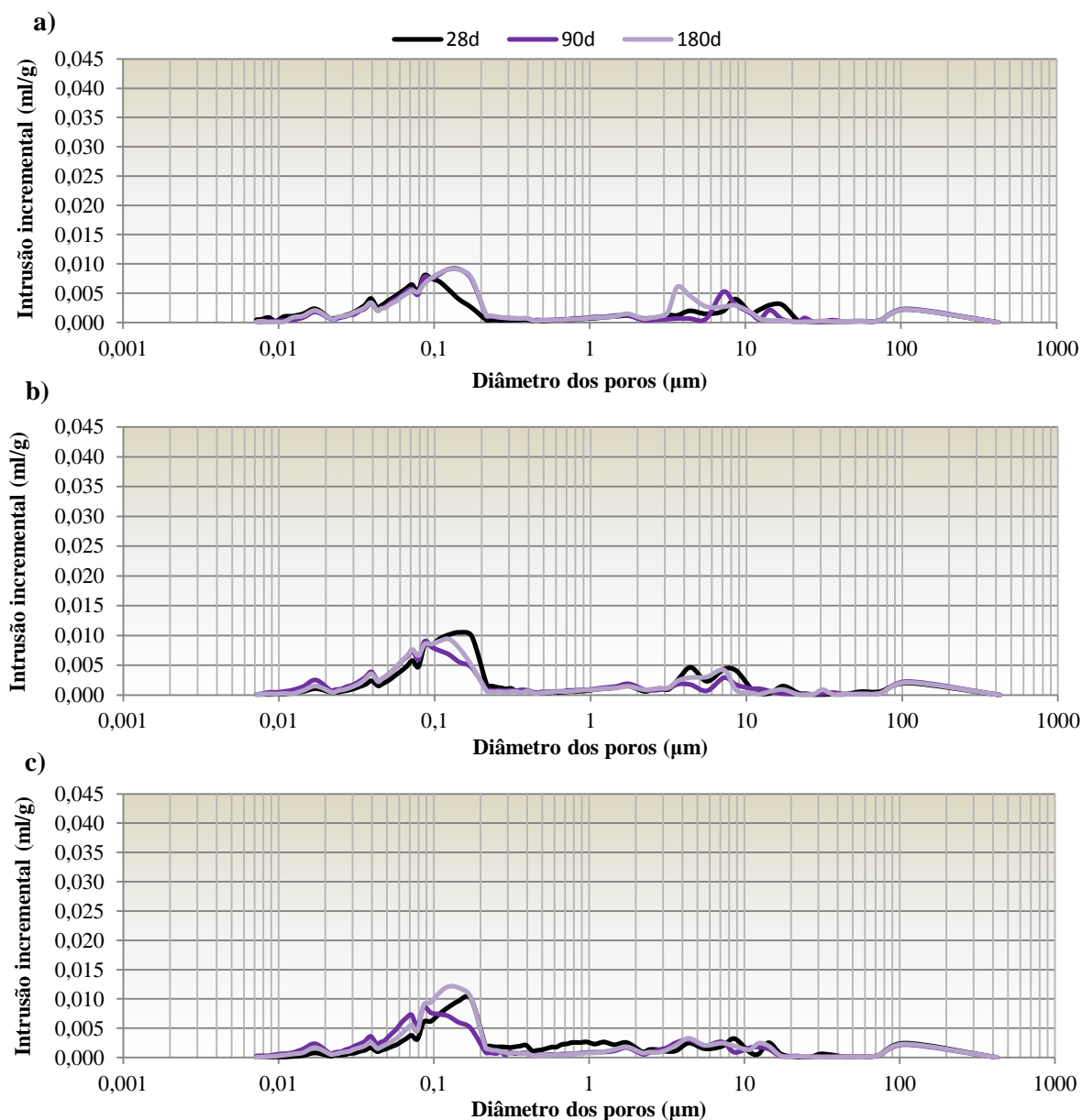


Figura 7.31 – Porosimetria de mercúrio das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 com 20% de metacaulino aos 28, 90 e 180 dias: a) cura marítima; b) cura húmida; c) cura standard (com base em [GRILO, 2013])

No caso das argamassas NHL com 20% de metacaulino nas três condições de cura e idade (figura 7.31), observa-se que independentemente da percentagem de metacaulino incorporado, comparativamente às argamassas NHL 10% Mk, não se registam alterações significativas na distribuição do tamanho de poros. Permanecem os poros de dimensões na ordem dos 0,2 μm e na ordem dos 9 μm, registando-se, todavia, uma diminuição significativa dos poros de diâmetros da ordem dos 2 μm. De notar ainda que ao longo do tempo, para as argamassas de cura marítima, os poros de maiores dimensões (9 μm) tendem a diminuir de tamanho (4 μm).

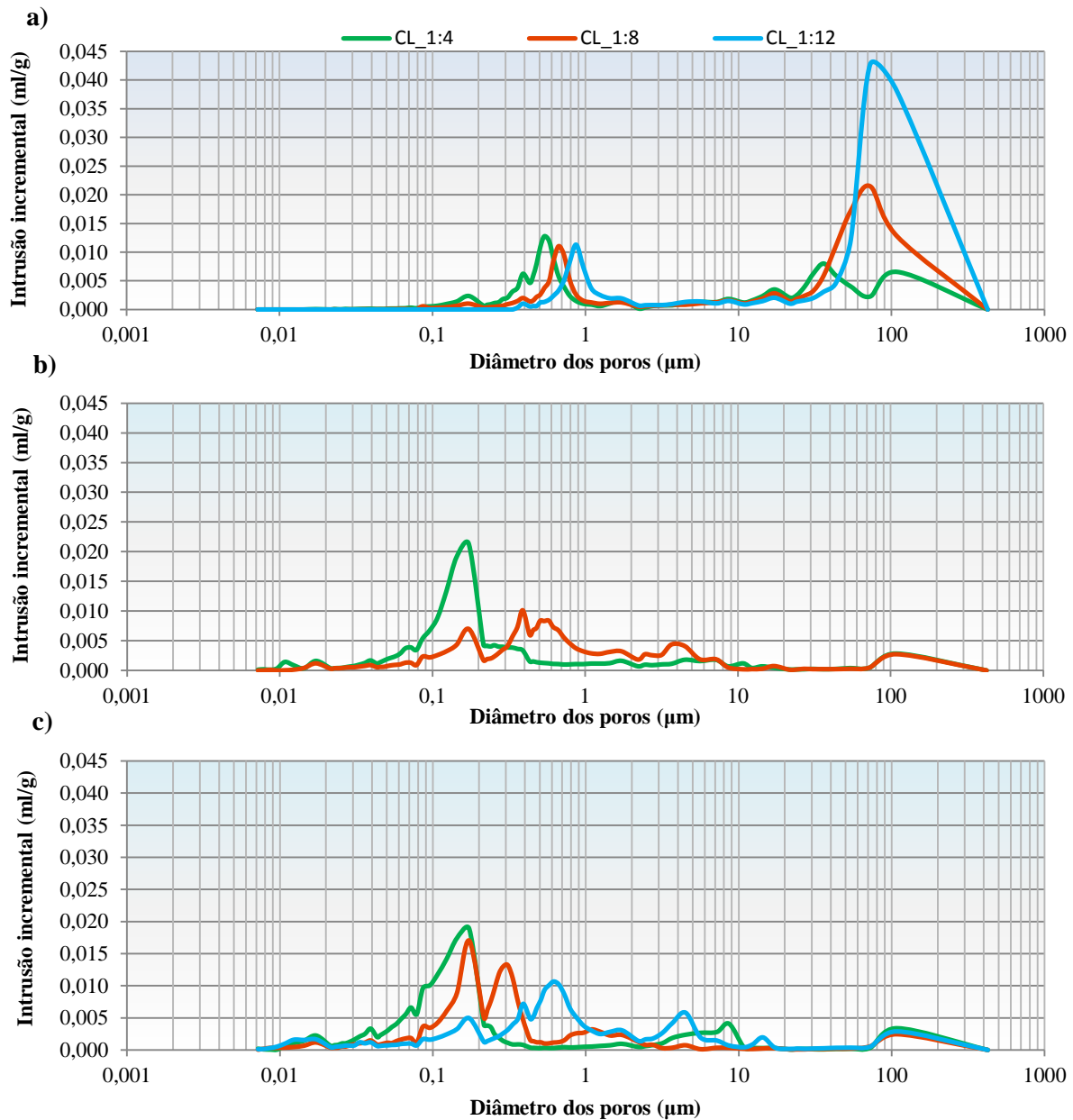


Figura 7.32 – Porosimetria de mercúrio das argamassas CL ao traço em massa 1:4, 1:8 e 1:12 aos 180 dias na cura húmida: a) 0%Mk; b) 30%Mk; c) 50%Mk (com base em [BANDEIRA, 2012])

As argamassas CL foram apenas ensaiadas aos 180 dias de idade. A figura 7.32 apresenta a evolução da distribuição dos poros das argamassas CL na cura húmida e com traços ponderais 1:4, 1:8 e 1:12.

Uma análise global da figura 7.32 permite observar o refinamento da estrutura porosa conferida pela introdução de metacaulino. As argamassas sem metacaulino apresentam poros de maiores dimensões (da ordem dos 80 μm) do que as com metacaulino. Relativamente à influência do teor de ligante, nas argamassas sem metacaulino, constata-se que o menor teor em ligante (traço em massa 1:12) apresenta poros de maiores dimensões, que tendem a diminuir com o aumento do teor de ligante.

A introdução de metacaulino elimina completamente a presença dos poros maiores (80 μm de diâmetro) nestas argamassas, levando ao aparecimento de poros com dimensões de diâmetro variáveis.

No caso da substituição de 30% de metacaulino pelo ligante verifica-se que a gama de poros em predominância é entre 0,2 a 0,7  $\mu\text{m}$ , enquanto a substituição de 50% leva também ao aparecimento de poros entre 4 e 10  $\mu\text{m}$ .

Analisando apenas as argamassas de referência constata-se que as argamassas CL possuem poros de maior diâmetro comparativamente às argamassas NHL, não havendo semelhanças significativas entre as CL e NHL. A incorporação de metacaulino reduz o diâmetro dos poros tanto nas NHL como nas CL, registrando-se semelhanças nos valores dos diâmetros dos poros. Independentemente do tipo de ligante e quando incorporada esta pozolana observa-se a existência de poros de diâmetro entre 0,08 e 0,2  $\mu\text{m}$ .

## 7.4 Resultados de composição mineralógica

### 7.4.1 Análise por difração de raios X

A DRX efetuou-se de forma a conhecer os compostos formados variando o traço, o teor de substituição de cal por metacaulino e as condições de cura nas 3 idades em estudo (28, 90 e 180 dias). De recordar que as amostras analisadas correspondem às frações mais concentradas na pasta do ligante (frações finas). No quadro 6.2 encontra-se a terminologia adotada para os principais compostos cristalinos identificados por DRX.

Como esperado, e de acordo com a revisão da literatura apresentada no capítulo 3, verifica-se que os compostos identificados nas diversas argamassas foram:

- *Calcite* – Composto cristalino presente em maior proporção nas argamassas de cal, e que se forma por carbonatação da portlandite.
- *Portlandite* – Mineral constituinte da cal aérea e hidráulica, e que é também produzido na reação de hidratação da NHL; é por sua vez consumido nas reações de carbonatação e pozolânica.
- *Larnite* – Composto designado também por belite e que é o constituinte anidro da NHL. Quando hidratado produz silicatos de cálcio hidratados amorfos e portlandite.
- *Etringite* – Composto formado na reação de hidratação entre os aluminatos da NHL e sulfatos. A etringite tem várias designações consoante a sua origem, sendo a etringite resultante da hidratação dos ligantes hidráulicos denominada de etringite primária. Esta é considerada benéfica uma vez que contribui para o endurecimento nas primeiras horas. A etringite secundária forma-se após o endurecimento das argamassas e, dado o elevado número de moléculas de água que comporta na sua estrutura, é de carácter expansivo [SANTOS-SILVA, 2009].
- *Monocarboaluminato* e *hidrocalumite* – Aluminatos de cálcio hidratados que resultam da reação de hidratação da NHL, e da reação pozolânica entre a cal e o metacaulino. São compostos instáveis, mas que conferem resistência mecânica às argamassas em estudo.

- *Aragonite* e *Vaterite* – Minerais polimorfos anidros do carbonato de cálcio, e que estão associados nas argamassas a ciclos de dissolução-cristalização da calcite. Esta, na presença de água, dissolve-se e recristaliza em contacto com o ar, adquirindo uma estrutura cristalina diferente da que tinha, e que ocupa mais espaço e compacta a estrutura porosa. Este processo de recristalização confere maior resistência mecânica às argamassas de cal.
- *Stratlingite* – Aluminosilicato de cálcio hidratado proveniente da reação entre pozolanas ricas em alumínio, como é o caso do metacaulino, e a cal. A formação da stratlingite contribui para o aumento das resistências mecânicas.
- *Hidrogarnet* – Composto pozolânico do grupo dos aluminatos de cálcio hidratados ( $C_3AH_6$ ). É instável e a sua presença pode provocar um aumento na porosidade e um decréscimo nas resistências mecânicas do material ao longo do tempo [GAMEIRO *et al.*, 2012b].
- *Quartzo* – Mineral de sílica presente nos agregados e nos ligantes CL e NHL.
- *Feldspato potássico* – Aluminosilicato alcalino presente nos agregados.

Quadro 7.2 – Identificação dos compostos cristalinos e notação empregue nos difratogramas das amostras

Composto	Notação	Fórmula química
Aragonite	A	$CaCO_3$
Calcite	C	$CaCO_3$
Etringite	E	$3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O$
Feldspato potássico	F	$KAlSi_3O_8$
Hidrocalumite	Hc	$4CaO.Al_2O_3.13H_2O$
Hidrogarnet	Hg	$3CaO.Al_2O_3.6H_2O$
Larnite	L	$2CaO.SiO_2$
Monocarboaluminato	M	$3CaO.Al_2O_3.CaCO_3.11H_2O$
Portlandite	P	$Ca(OH)_2$
Quartzo	Q	$SiO_2$
Stratlingite	St	$2CaO.SiO_2.Al_2O_3.8H_2O$
Vaterite	V	$CaCO_3$

Na figura 7.33 e quadro 7.3 apresentam-se os resultados de DRX das argamassas NHL na cura marítima. Da análise da figura 7.33 destaca-se a calcite por ser o composto cristalino em maior proporção. Este facto, associado à fraca proporção de compostos hidratados (monocarboaluminato de cálcio hidratado, hidrocalumite e etringite), indica que a reação de carbonatação foi dominante comparativamente com as reações de hidratação e pozolânica. Tendo estas argamassas sido expostas a condições de cura marítima, não era espectável a ausência de sais associados ao ambiente marítimo, nomeadamente de cloretos ou de sulfatos. Ao longo do tempo de cura é evidente um aumento do teor de

calcite e a diminuição do teor de portlandite, factos que traduzem a evolução da reação de carbonatação ao longo do tempo. Esta evolução é acompanhada por uma evolução na reação de hidratação, uma vez que a presença da larnite só se deteta até aos 90 dias. Os aluminatos hidratados, caso do monocarboaluminato e da hidrocalumite, só foram detetados a idades jovens, facto que comprova a sua instabilidade.

A presença de metacaulino influencia a composição das argamassas, uma vez que com o aumento do seu teor deixa de se detetar a portlandite, concluindo-se assim que a reação pozolânica ocorreu na totalidade. Nas argamassas com 10% Mk, tal como esperado, a reação pozolânica ocorre de forma mais lenta, comparativamente com as 20% Mk, embora aos 90 dias já não se detete também portlandite. De salientar que nas argamassas com metacaulino se verifica a formação de vaterite e que esta tem tendência a aumentar com a idade.

Os resultados da análise DRX das argamassas NHL na cura húmida apresentam-se na figura 7.34 e no quadro 7.4. Qualitativamente constata-se uma grande semelhança na composição mineralógica entre as argamassas em cura húmida e marítima. A principal diferença reside na maior proporção de vaterite na cura húmida nas argamassas com incorporação de metacaulino e a idades mais avançadas. Esta diferença atribui-se aos teores de humidade relativa mais elevados a que as argamassas estiveram sujeitas nesta condição de cura (HR ~ 95%).

Na figura 7.35 e quadro 7.5 apresentam-se os difratogramas, bem como os resultados da análise DRX das argamassas NHL na cura standard. Observa-se novamente semelhanças da composição mineralógica relativamente às anteriormente analisadas (curas marítima e húmida). Contrariamente ao espectável, verifica-se um maior teor de larnite nas argamassas na cura húmida, especialmente as com incorporação de 20% de Mk, depreendendo-se desta forma que a reação de hidratação teve um abrandamento nesta condição de cura, situação que era mais espectável na cura standard.

Por semelhança às argamassas NHL, apresentam-se os resultados do ensaio de DRX das argamassas CL nas curas húmida, standard e marítima. No entanto, a análise é efetuada de acordo com os três traços ponderais diferentes (1:4, 1:8 e 1:12), diferenciando-se também as proporções de metacaulino incorporadas (0%, 30% e 50%).

Na figura 7.36 e quadro 7.6 apresentam-se os difratogramas das argamassas CL, traço em massa 1:4 em cura húmida, bem como os resultados da análise DRX efetuada a essas argamassas. Nas argamassas CL, e analogamente ao ocorrido nas argamassas NHL, verifica-se que a quantidade de calcite formada tem tendência a aumentar com a idade. Nas argamassas sem metacaulino verifica-se a presença de portlandite em elevadas quantidades, embora com tendência de diminuição ao longo do tempo em resultado da reação de carbonatação. Note-se, no entanto, que aos 180 dias ainda existe portlandite por reagir (livre).

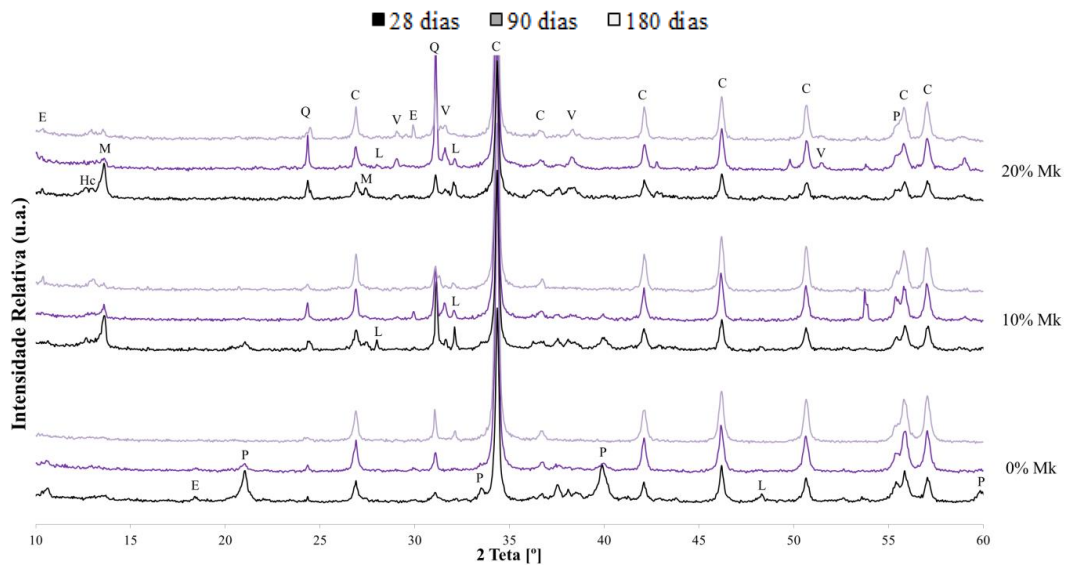


Figura 7.33 – Difratoogramas das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 na cura marítima aos 28, 90 e 180 dias

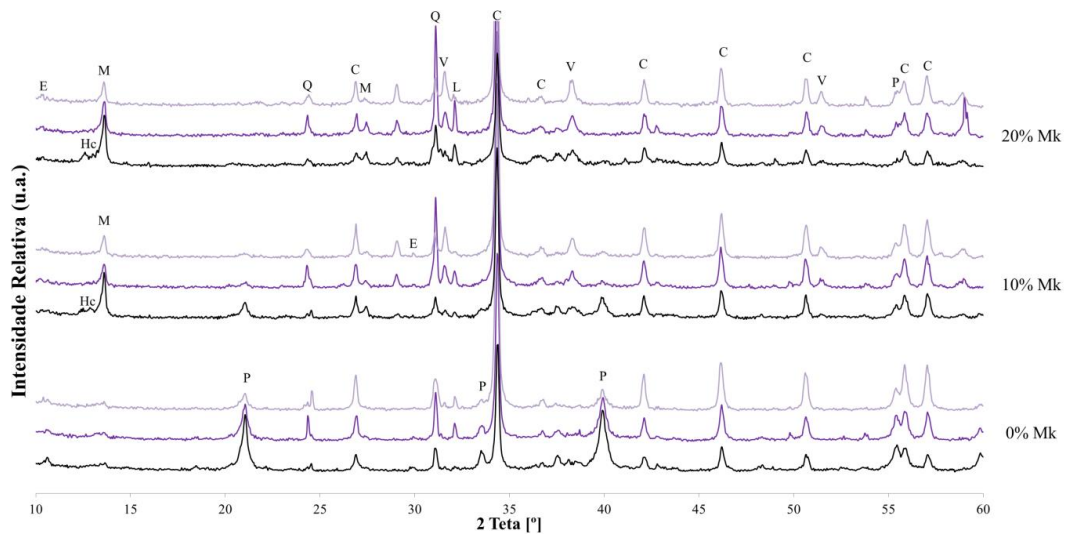


Figura 7.34 – Difratoogramas das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias

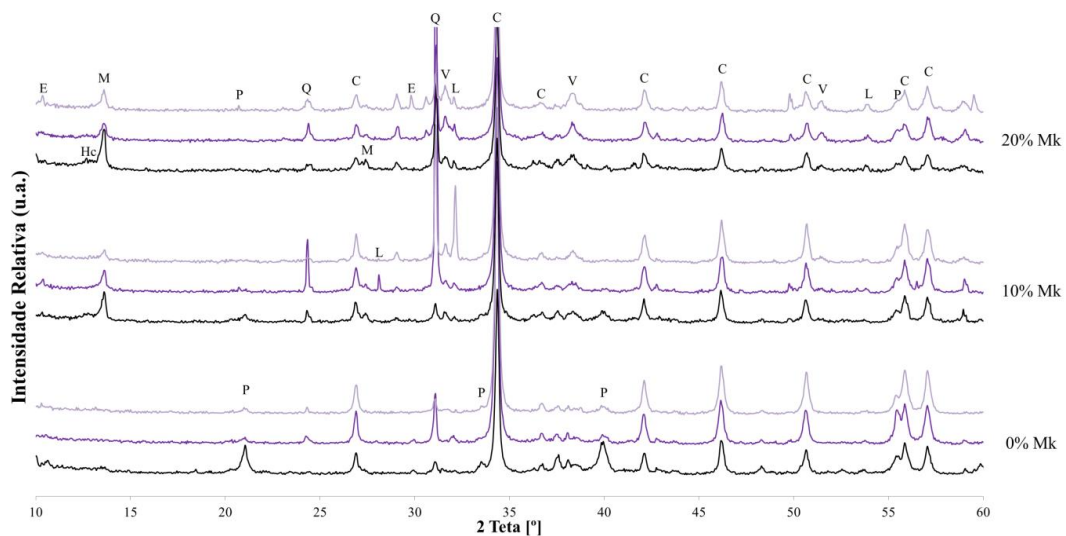


Figura 7.35 – Difratoogramas das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 na cura standard aos 28, 90 e 180 dias

Quadro 7.3 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 na cura marítima aos 28, 90 e 180 dias

Compostos cristalinos identificados	Cura Marítima								
	Traço Ponderal 1:5								
	0% Mk			10% Mk			20% Mk		
	28d	90d	180d	28d	90d	180d	28d	90d	180d
Calcite	++	+++	+++	++	+++	+++	++	+++	+++
Etringite	+	vtg	-	vtg	-	?	?	-	+
Hidrocalumite	vtg	-	-	+	vtg	+	+	vtg	vtg
Larnite	-	-	vtg	+	vtg	Vtg	vtg	vtg	-
Monocarboaluminato	vtg	-	-	+	vtg	Vtg	+	vtg	vtg
Portlandite	+	vtg	-	vtg	-	-	-	-	-
Quartzo	vtg	+	+	++	+	+	+	+++	+
Vaterite	-	-	-	vtg	+	-	vtg	+	vtg

*Notação:* +++ → proporção elevada; ++ → proporção média; + → fraca proporção; vtg → vestígios; - → não detetado; ? → dúvidas na presença

Quadro 7.4 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias

Compostos cristalinos identificados	Cura Húmida								
	Traço Ponderal 1:5								
	0% Mk			10% Mk			20% Mk		
	28d	90d	180d	28d	90d	180d	28d	90d	180d
Calcite	++	+++	+++	++	+++	+++	++	+++	+++
Etringite	+	vtg	vtg	vtg	vtg	+	vtg	?	?
Hidrocalumite	vtg	vtg	vtg	+	vtg	-	+	-	-
Larnite	-	+	+	vtg	+	vtg	+	+	vtg
Monocarboaluminato	vtg	vtg	vtg	++	+	+	++	++	+
Portlandite	++	++	+	+	vtg	vtg	-	-	-
Quartzo	+	++	+	+	++	+	++	+++	+
Vaterite	-	-	vtg	vtg	+	+	+	+	++

*Notação:* +++ → proporção elevada; ++ → proporção média; + → fraca proporção; vtg → vestígios; - → não detetado; ? → dúvidas na presença

Quadro 7.5 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 na cura standard aos 28, 90 e 180 dias

Compostos cristalinos identificados	Cura Standard								
	Traço Ponderal 1:5								
	0% Mk			10% Mk			20% Mk		
	28d	90d	180d	28d	90d	180d	28d	90d	180d
Calcite	++	+++	+++	++	+++	+++	++	++	++
Etringite	vtg	vtg	-	-	?	-	-	-	+
Hidrocalumite	vtg	-	-	vtg	-	-	+	vtg	-
Larnite	-	vtg	-	vtg	+	+++	+	+	+
Monocarboaluminato	vtg	-	-	++	+	+	++	+	+
Portlandite	++	+	+	+	vtg	vtg	vtg	-	-
Quartzo	vtg	+	vtg	+	+++	vtg	+	+	+
Vaterite	-	-	-	+	+	+	++	++	++

*Notação:* +++ → proporção elevada; ++ → proporção média; + → fraca proporção; vtg → vestígios; - → não detetado; ? → dúvidas na presença



A incorporação de metacaulino, em particular com o aumento do seu teor, nas argamassas CL conduziu à formação de stratlingite – um aluminosilicato de cálcio hidratado. Como anteriormente referido, trata-se de um composto resultante da reação pozolânica do metacaulino com a cal. Consta-se ainda um aumento da proporção de polimorfos de calcite, nomeadamente a vaterite e aragonite, que se atribuem a fenómenos de precipitação e cristalização devido à ação da água. Para além destes compostos, é de referir aos 28 dias de idade, na CL com 10% de metacaulino, a presença de um composto pozolânico do grupo dos aluminatos de cálcio hidratados, o hidrogarnet. Trata-se, neste caso, de um composto instável (característica comum a outros aluminatos hidratados), uma vez que não se encontra presente na mesma argamassa aos 90 dias.

As argamassas de cal aérea, traço em massa 1:8 na cura húmida (figura 7.37 e quadro 7.7), apresentam qualitativamente uma grande semelhança nos compostos formados com as do traço 1:4. No entanto, verifica-se existir uma maior instabilidade dos aluminatos com a diminuição do teor de ligante. Por exemplo, nas argamassas com 50% de Mk só se deteta a presença de monocarboaluminato e de hidrocalumite aos 28 dias de idade.

De forma análoga, as argamassas de cal aérea, traço 1:12 em cura húmida (figura 7.38 e quadro 7.8) não registaram alterações significativas ao nível das composições mineralógicas formadas, sendo válidos e aplicáveis os comentários efetuados para as argamassas de traço 1:8.

Os resultados da análise DRX das argamassas CL na cura standard e traço em massa 1:8 apresentam-se na figura 7.39 e quadro 7.9. Como se constata, os resultados da composição mineralógica são muito semelhantes aos das argamassas na cura húmida traço 1:8. Porém, verifica-se que, comparativamente à cura húmida, o ambiente mais seco favoreceu a reação de carbonatação em detrimento da reação pozolânica.

Relativamente às argamassas de cal aérea, traço 1:12 em cura standard (figura 7.40 e quadro 7.10), verifica-se que um menor teor de ligante originou menor formação de stratlingite. Analisando estas argamassas entre curas verifica-se que a cura húmida é a que mais favoreceu a formação de stratlingite.

Em termos das argamassas CL em cura marítima e traço 1:8, figura 7.41 e o quadro 7.11, verifica-se que as que incorporam 50% de Mk são as únicas em que ocorreu a formação de stratlingite. Ao nível dos aluminatos não ocorrem alterações significativas nas suas proporções. De notar ainda que, analogamente ao registado nas argamassas NHL sujeitadas à mesma cura, não se verificou a presença de sais associados ao ambiente marítimo, nomeadamente cloretos ou sulfatos.

Na figura 7.42 e no quadro 7.12 apresentam-se os resultados DRX das argamassas CL em cura marítima e traço 1:12. Avaliando a influência do traço, verifica-se novamente que a stratlingite diminui com a diminuição do teor de ligante, sendo esta a única diferença a nível dos produtos resultantes da reação pozolânica. No que diz respeito à influência das condições de cura regista-se o mesmo que nas argamassas de traço ponderal 1:8, isto é, a cura húmida é a que promove a maior formação de stratlingite, sendo espectável por isso a obtenção de maiores resistências nestas argamassas, situação que será abordada na secção 7.5.

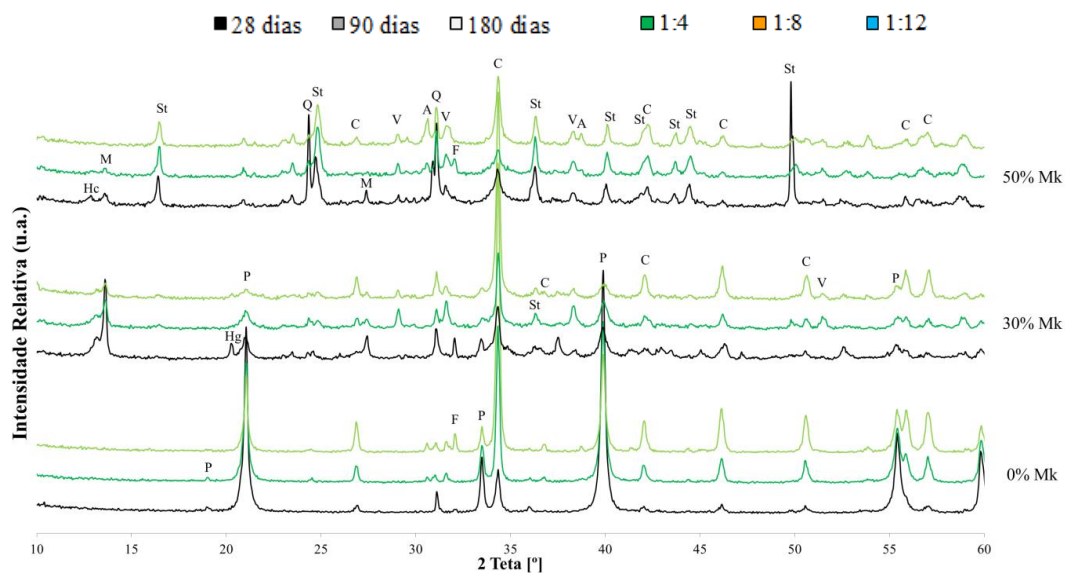


Figura 7.36 – Difratomogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:4 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias

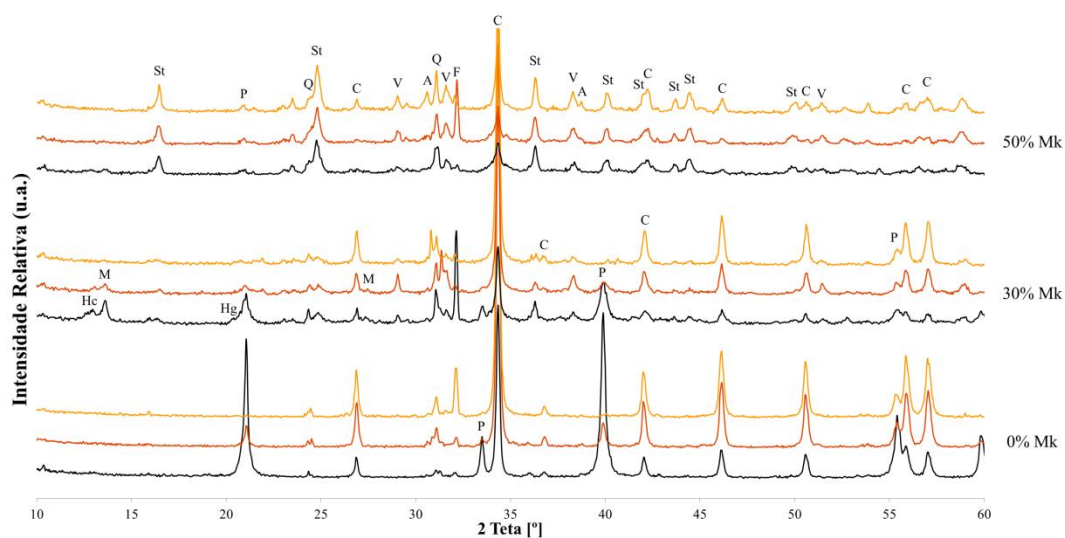


Figura 7.37 – Difratomogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:8 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias

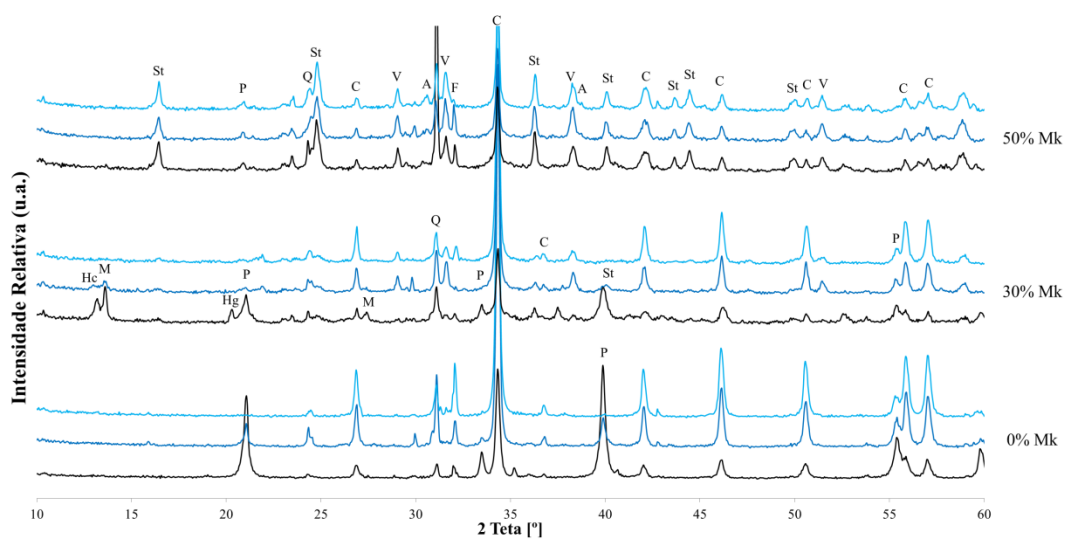


Figura 7.38 – Difratomogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:12 na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias

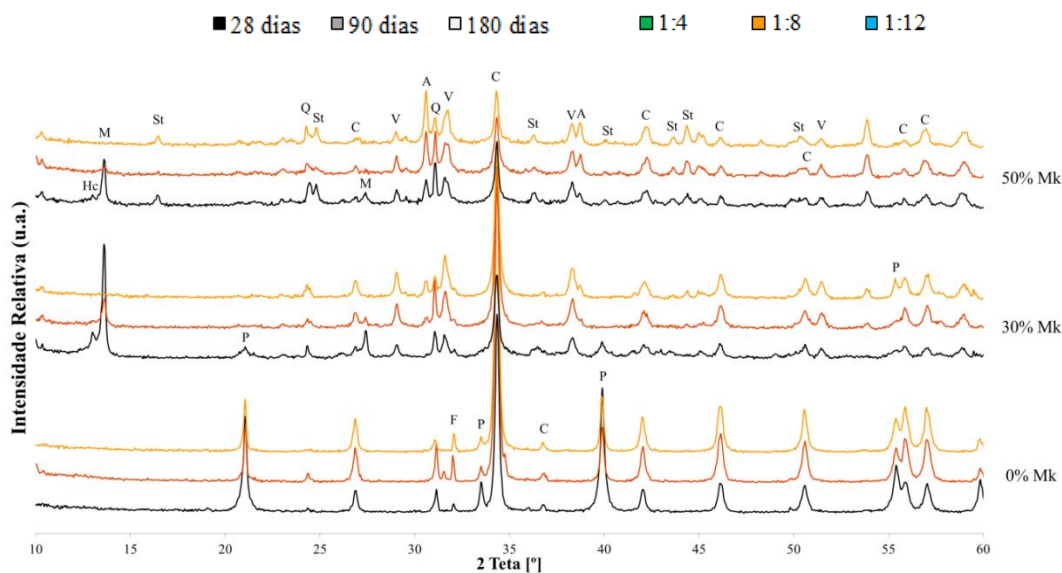


Figura 7.39 – Difratomogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:8 na cura standard aos 28, 90 e 180 dias

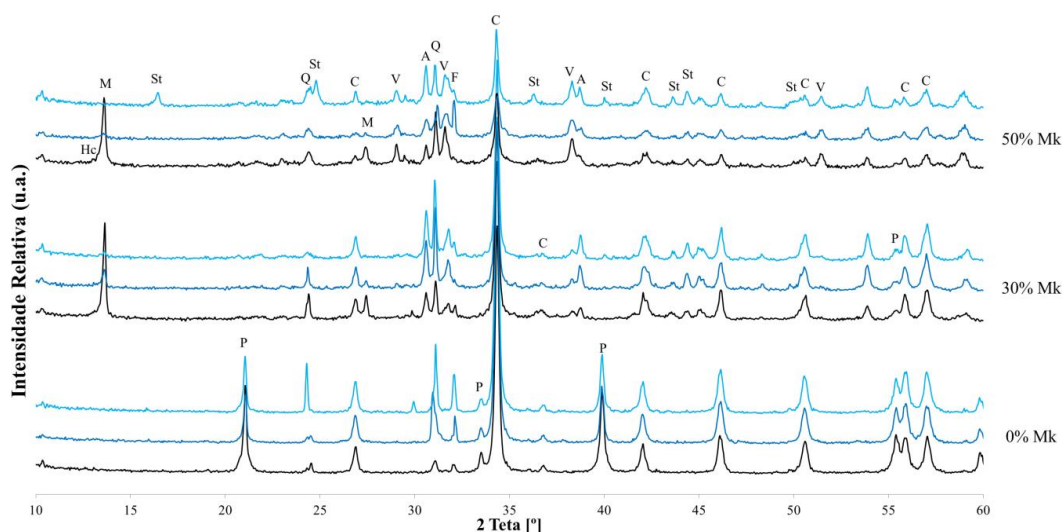


Figura 7.40 – Difratomogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:12 na cura standard aos 28, 90 e 180 dias

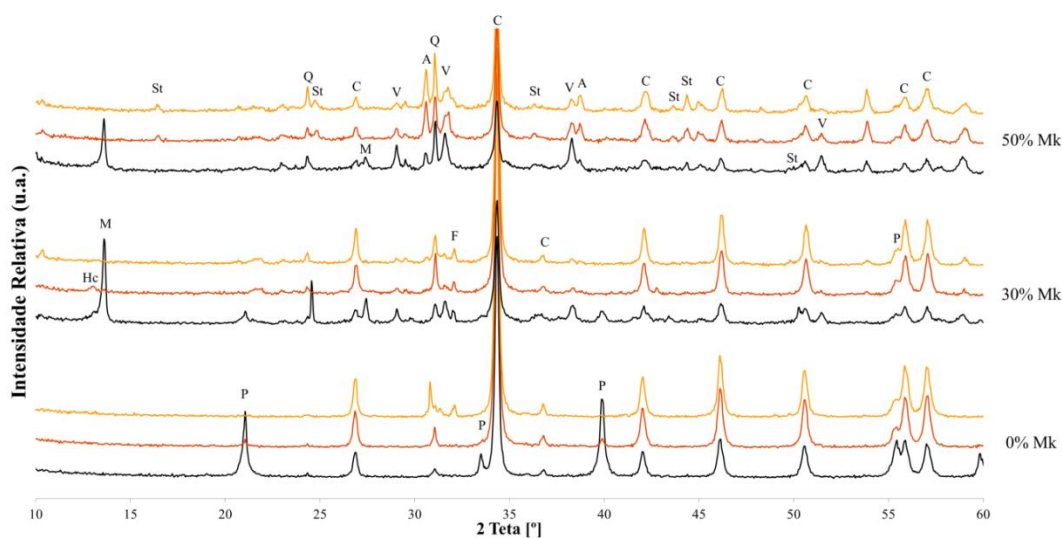


Figura 7.41 – Difratomogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:8 na cura marítima aos 28, 90 e 180 dias

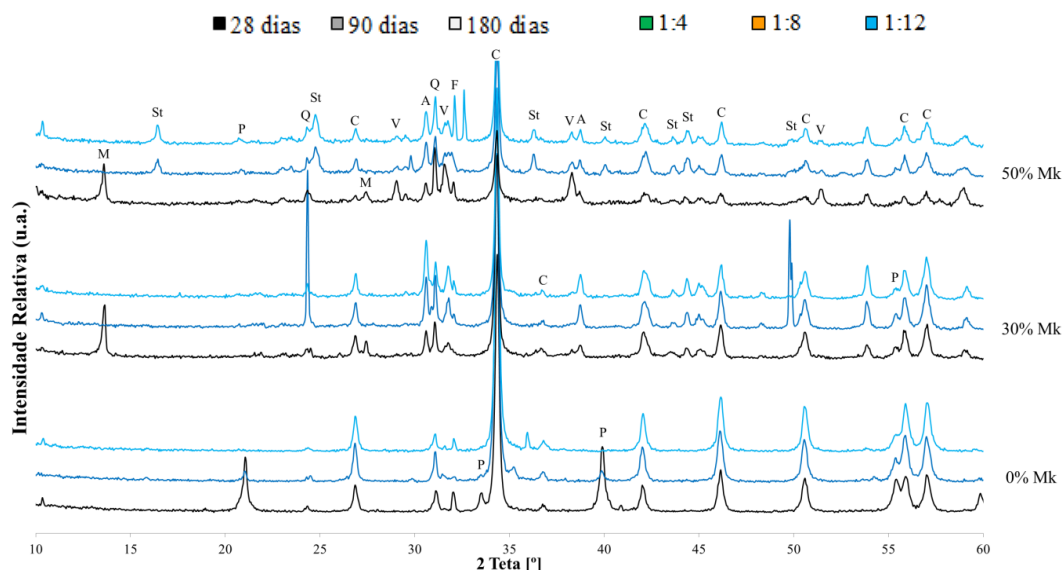


Figura 7.42 – Difratomogramas das argamassas CL ao traço em massa 1:12 na cura marítima aos 28, 90 e 180 dias

Quadro 7.6 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:4, cura H aos 28, 90 e 180 dias

Compostos cristalinos identificados	Cura Húmida								
	Traço Ponderal 1:4								
	0% Mk			30% Mk			50% Mk		
	28d	90d	180d	28d	90d	180d	28d	90d	180d
Aragonite	-	vtg	vtg	-	-	-	vtg	+	+
Calcite	+	++	++	+	++	++	+	+	+
Feldspato potássico	vtg	-	+	+	vtg	-	vtg	+	-
Hidrocalumite	-	-	-	++	+	+	+	vtg	-
Hidrogarnet	-	-	-	++	-	-	-	-	-
Monocarboaluminato	-	-	-	+++	++	+	+	vtg	-
Portlandite	+++	+++	+++	++	+	+	+	vtg	vtg
Quartzo	-	vtg	vtg	+	+	+	+++	+	+
Stratlingite	-	-	-	vtg	vtg	vtg	++	++	++
Vaterite	-	-	-	-	++	+	++	++	++

**Notação:** +++ → proporção elevada; ++ → proporção média; + → fraca proporção; vtg → vestígios; - → não detetado; ? → dúvidas na presença

Quadro 7.7 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:8, cura H aos 28, 90 e 180 dias

Compostos cristalinos identificados	Cura Húmida								
	Traço Ponderal 1:8								
	0% Mk			30% Mk			50% Mk		
	28d	90d	180d	28d	90d	180d	28d	90d	180d
Aragonite	-	vtg	-	vtg	-	-	-	vtg	+
Calcite	++	+++	+++	+	++	++	+	+	+
Feldspato potássico	vtg	+	++	+++	vtg	vtg	vtg	++	+
Hidrocalumite	-	-	-	+	vtg	-	vtg	-	-
Hidrogarnet	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Monocarboaluminato	-	-	-	++	+	-	vtg	-	-
Portlandite	+++	++	vtg	++	+	-	vtg	vtg	vtg
Quartzo	vtg	+	+	++	++	++	++	++	++
Stratlingite	-	-	-	++	+	+	+++	+++	+++
Vaterite	-	-	-	+	++	+	+	++	++

**Notação:** +++ → proporção elevada; ++ → proporção média; + → fraca proporção; vtg → vestígios; - → não detetado; ? → dúvidas na presença

Quadro 7.8 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:12, cura H aos 28, 90 e 180 dias

Compostos cristalinos identificados	Cura Húmida								
	Traço Ponderal 1:12								
	0% Mk			30% Mk			50% Mk		
	28d	90d	180d	28d	90d	180d	28d	90d	180d
Aragonite	-	-	-	-	-	-	vtg	+	+
Calcite	+	+++	+++	+	++	++	+	+	+
Feldspato potássico	+	++	+++	vtg	-	+	+	++	vtg
Hidrocalumite	-	-	-	+	vtg	-	-	-	-
Hidrogarnet	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Monocarboaluminato	-	-	-	+	vtg	-	vtg	-	-
Portlandite	+++	+	-	+	vtg	-	vtg	vtg	vtg
Quartzo	+	+++	++	++	++	++	+++	++	++
Stratlingite	-	-	-	-	vtg	-	++	++	++
Vaterite	-	-	-	-	+	+	++	++	++

**Notação:** +++ → proporção elevada; ++ → proporção média; + → fraca proporção; vtg → vestígios; - → não detetado; ? → dúvidas na presença

Quadro 7.9 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:8, cura St aos 28, 90 e 180 dias

Compostos cristalinos identificados	Cura Standard								
	Traço Ponderal 1:8								
	0% Mk			30% Mk			50% Mk		
	28d	90d	180d	28d	90d	180d	28d	90d	180d
Aragonite	-	-	-	-	vtg	vtg	+	++	++
Calcite	++	+++	+++	++	++	++	++	++	++
Feldspato potássico	+	++	++	+	vtg	vtg	-	-	-
Hidrocalumite	-	-	-	++	vtg	-	+	-	-
Hidrogarnet	-	-	-	?	-	-	-	-	-
Monocarboaluminato	-	-	-	+++	++	-	++	vtg	-
Portlandite	+++	++	++	+	-	-	-	-	-
Quartzo	vtg	+	vtg	+	++	+	++	++	+
Stratlingite	-	-	-	-	-	-	++	+	++
Vaterite	-	-	-	++	++	++	++	++	++

**Notação:** +++ → proporção elevada; ++ → proporção média; + → fraca proporção; vtg → vestígios; - → não detetado; ? → dúvidas na presença

Quadro 7.10 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:12, cura St aos 28, 90 e 180 dias

Compostos cristalinos identificados	Cura Standard								
	Traço Ponderal 1:12								
	0% Mk			30% Mk			50% Mk		
	28d	90d	180d	28d	90d	180d	28d	90d	180d
Aragonite	-	-	-	+	++	++	+	+	++
Calcite	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	++
Feldspato potássico	vtg	+	+	vtg	vtg	vtg	vtg	++	+
Hidrocalumite	-	-	-	+	vtg	-	+	-	-
Hidrogarnet	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monocarboaluminato	-	-	-	+++	++	-	+++	vtg	-
Portlandite	+++	+++	+++	-	-	-	-	-	-
Quartzo	vtg	vtg	++	++	+++	+++	++	+	++
Stratlingite	-	-	-	-	-	-	-	-	++
Vaterite	-	-	-	+	+	+	++	++	++

**Notação:** +++ → proporção elevada; ++ → proporção média; + → fraca proporção; vtg → vestígios; - → não detetado; ? → dúvidas na presença

Quadro 7.11 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:8, cura M aos 28, 90 e 180 dias

Compostos cristalinos identificados	Cura Marítima								
	Traço Ponderal 1:8								
	0% Mk			30% Mk			50% Mk		
	28d	90d	180d	28d	90d	180d	28d	90d	180d
Aragonite	-	-	?	-	-	-	+	++	++
Calcite	+++	+++	+++	++	+++	+++	++	++	++
Feldspato potássico	-	-	+	+	+	+	-	-	-
Hidrocalumite	-	-	-	+	+	-	+	-	-
Hidrogarnet	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monocarboaluminato	-	-	-	+++	-	-	++	-	-
Portlandite	+++	+	-	+	-	-	-	-	-
Quartzo	vtg	+	vtg	+	vtg	vtg	++	++	++
Stratlingite	-	-	-	-	-	-	vtg	+	+
Vaterite	-	-	-	+	vtg	vtg	++	+	+

*Notação:* +++ → proporção elevada; ++ → proporção média; + → fraca proporção; vtg → vestígios; - → não detetado; ? → dúvidas na presença

Quadro 7.12 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas CL, traço 1:12, cura M aos 28, 90 e 180 dias

Compostos cristalinos identificados	Cura Marítima								
	Traço Ponderal 1:12								
	0% Mk			30% Mk			50% Mk		
	28d	90d	180d	28d	90d	180d	28d	90d	180d
Aragonite	-	-	-	+	++	++	+	+	+
Calcite	++	+++	+++	++	+++	+++	++	++	++
Feldspato potássico	+	vtg	+	-	+	+	+	+	++
Hidrocalumite	-	-	-	vtg	-	-	vtg	-	-
Hidrogarnet	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monocarboaluminato	-	-	-	++	-	-	++	-	-
Portlandite	+++	++	-	-	-	-	vtg	vtg	vtg
Quartzo	+	+	+	+	+++	++	++	++	++
Stratlingite	-	-	-	-	-	-	-	+++	+++
Vaterite	-	-	-	vtg	vtg	vtg	+	+	+

*Notação:* +++ → proporção elevada; ++ → proporção média; + → fraca proporção; vtg → vestígios; - → não detetado; ? → dúvidas na presença

#### 7.4.2 Análises termogravimétrica e térmica diferencial

Na figura 7.43 apresentam-se as curvas ATD e dTG das argamassas NHL nas três condições de cura. Como se constata, a principal diferença reside nas argamassas com 20% de Mk, onde se verifica a inexistência da decomposição da portlandite que foi totalmente consumida, como se viu na secção anterior, nas reações de carbonatação e pozolânica. Observa-se ainda que a amplitude da zona de decomposição dos compostos pozolânicos diminui ao longo do tempo, situação que se atribui à instabilidade dos aluminatos hidratados formados.

As curvas presentes na figura 7.43, nomeadamente as curvas dTG, exibem três gamas de temperatura onde ocorrem perdas de massa (pm) características de decomposições térmicas de compostos hidratados e/ou carbonatados presentes na argamassa.

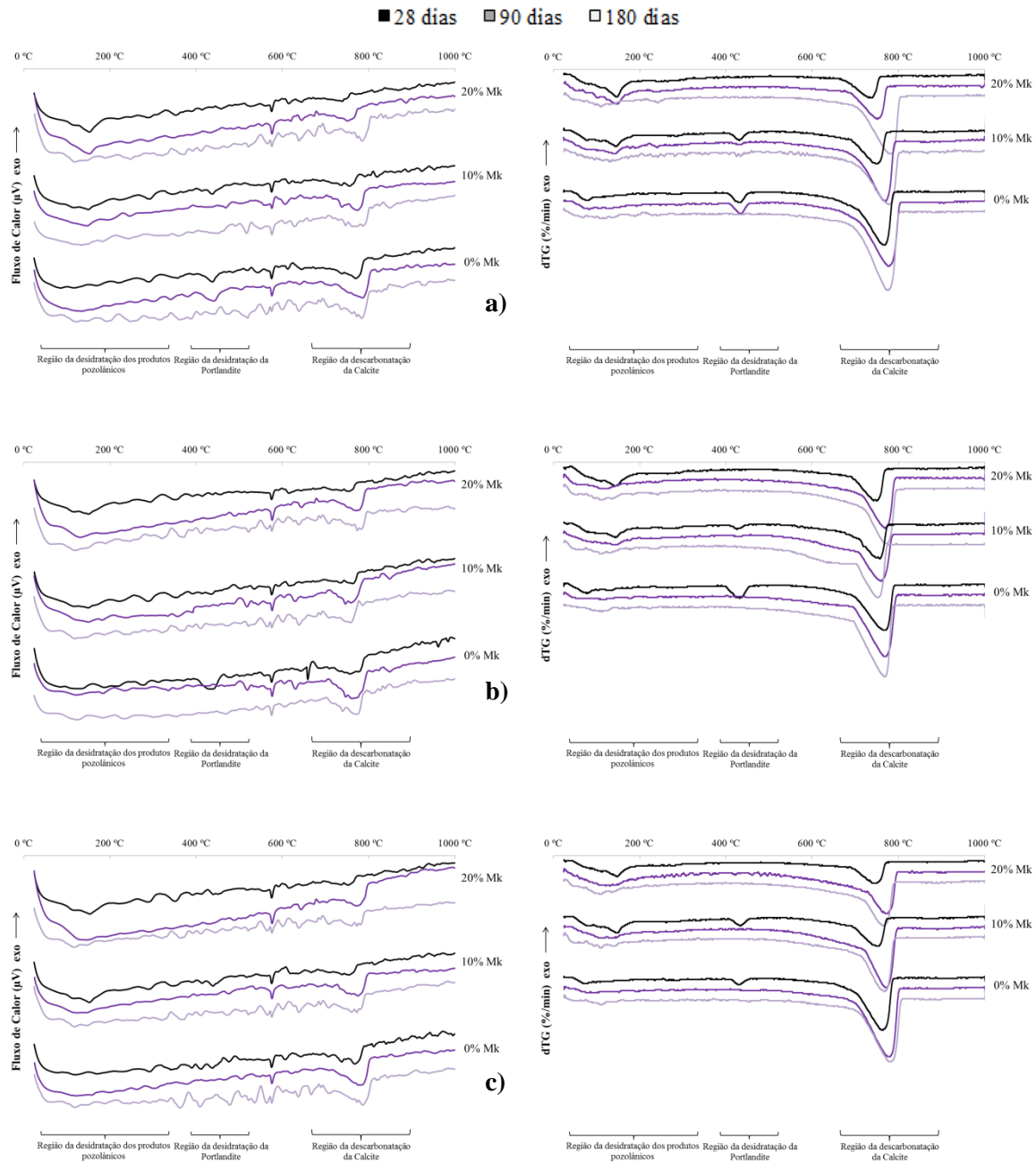


Figura 7.43 – Curvas ATD e dTG das argamassas NHL ao traço em massa 1:5 aos 28, 90 e 180 dias em cura:

a) Húmida; b) Marítima; c) Standard

Tendo em conta o supramencionado, e de acordo com a composição mineralógica obtida por DRX, atribuíram-se as variações de massa ocorridas às seguintes reações:

- **Temperatura ambiente a aprox. 380°C** – Perda de massa devida essencialmente à desidratação dos compostos cristalinos hidratados, tais como monocarboaluminato, hidrocalumite e etringite. Segundo alguns autores deve considerar-se nesta gama de temperatura a desidratação dos compostos CSH [BAKOLAS *et al.*, 2006].



- **380°C a 500°C** – Perda de massa devida essencialmente à reação de desidratação da portlandite (eq. 7.1).



- **500°C a 850°C** – Perda de massa devida à libertação de dióxido de carbono por descarbonatação dos carbonatos (eq. 7.2).



O conhecimento dos valores das perdas de massa devidas à desidratação da portlandite e à descarbonatação da calcite torna possível o cálculo dos teores de portlandite livre e de portlandite consumida nas reações de carbonatação e pozolânica. A partir da determinação desses mesmos teores nas argamassas sem metacaulino é possível deduzir o teor de portlandite produzida na reação de hidratação da cal.

De facto, numa argamassa de cal hidráulica a portlandite total de uma argamassa provém da portlandite inicial presente na matéria-prima e da que se forma na reação de hidratação. Nas argamassas sem pozolanas parte dessa portlandite será consumida na reação de carbonatação, com formação de calcite, enquanto nas argamassas com pozolanas uma parte da portlandite é consumida na reação pozolânica. A portlandite que permaneça por reagir na argamassa é designada por portlandite livre.

No quadro III.12 do anexo III apresentam-se as perdas de massa nos intervalos das três gamas de temperatura supramencionadas das argamassas NHL às idades de 28, 90 e 180 dias. Com base nestes valores, nas correspondentes reações químicas e relações molares dos compostos envolvidos é possível obter as percentagens de portlandite consumida nas reações de hidratação, de carbonatação e pozolânica, bem como a portlandite livre por reagir que, recorde-se, provém da existente na matéria-prima e da que se forma em resultado da hidratação desta. As expressões para o cálculo destes teores têm vindo a ser acertadas e otimizadas no LNEC, tendo sido já publicadas em artigos elaborados pela equipa do projeto METACAL [GRILO *et al.*, 2014]. Nesta dissertação decidiu-se expor estas expressões de forma mais detalhada para a compreensão dos pressupostos tidos em conta.

Com base no que foi referido anteriormente determinou-se, a partir da perda de massa no intervalo de temperatura 380-500°C, correspondente à região da desidratação da portlandite – equação 7.1, e com base na razão molar entre os compostos portlandite e água, o teor de portlandite livre na argamassa (eq. 7.3):

$$\text{Teor } [\text{Ca(OH)}_2]_{\text{livre}} = \text{pm}_{380-500^\circ\text{C}} \cdot (M_{\text{Ca(OH)}_2} / M_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (7.3)$$

De forma análoga, a partir da perda de massa obtida no intervalo de temperatura 500-850°C, correspondente à descarbonatação dos carbonatos – equação 7.2, e da razão molar entre a calcite e o dióxido de carbono, calcula-se o teor de  $\text{CaCO}_3$  na argamassa. No entanto, dado que a matéria-prima



pode incorporar alguma calcite, o teor de calcite na argamassa foi corrigido para ter em conta esse valor (eq. 7.4):

$$\text{Teor } [\text{CaCO}_3]_{\text{arg}} = (\text{pm}_{500-800^\circ\text{C}} \cdot (M_{\text{CaCO}_3} / M_{\text{CO}_2})) - (\text{Teor } [\text{CaCO}_3]_{\text{NHL}} \cdot \% \text{ NHL}_{\text{arg}}) \quad (7.4)$$

Tendo em conta o teor de carbonatos, a razão molar entre a portlandite e a calcite, e a equação da reação de carbonatação – ver equação 3.2, é possível calcular o teor de portlandite consumida na reação de carbonatação (eq. 7.5):

$$\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{carb}} = \text{Teor } [\text{CaCO}_3]_{\text{arg}} \cdot (M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} / M_{\text{CaCO}_3}) \quad (7.5)$$

Após o cálculo dos teores de portlandite livre e a consumida na reação de carbonatação – equações 7.3 e 7.5, respetivamente –, restam desconhecidos os valores de portlandite formada na hidratação e a consumida na reação pozolânica. Sabendo que nas argamassas sem metacaulino não ocorre a reação pozolânica, é possível determinar a quantidade total de portlandite na argamassa pela soma dos teores de portlandite livre com os de portlandite carbonatada (eq. 7.6). De notar, no caso de incorporação de metacaulino, que há ainda a considerar nesse cálculo a parcela do teor de portlandite consumida na reação pozolânica (eq. 7.7):

$$\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg}} = \text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{carb}} + \text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{livre}} \quad (7.6)$$

$$\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg (Mk)}} = \text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{carb}} + \text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{livre}} + \text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{poz}} \quad (7.7)$$

De salientar que nas equações 7.6 e 7.7 não se considera o teor de portlandite formado por hidratação, pois esse teor encontra-se diluído nas frações livre, carbonatada e pozolânica.

Para a determinação do teor de portlandite produzida na hidratação assumiu-se que esta reação ocorre na mesma extensão com ou sem incorporação de metacaulino. Assim, determinou-se o teor de portlandite produzida na hidratação a partir da diferença que exista entre o teor de portlandite determinado pelas equações 7.6 e 7.7 e o teor inicial de portlandite existente na matéria-prima (eq. 7.8):

$$\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{hidr NHL}} = \text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg}} - (\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{NHL}} \cdot \% \text{ NHL}_{\text{arg}}) \quad (7.8)$$

Realizados estes cálculos, pode-se proceder à determinação dos respetivos teores relativos de portlandite livre, carbonatada e hidratada (eq. 7.9 a 7.11):

$$\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{rel. livre}} = (\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{livre}} / \text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg}}) \cdot 100 \quad (7.9)$$

$$\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{rel. carb}} = (\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{carb}} / \text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg}}) \cdot 100 \quad (7.10)$$

$$\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{rel. hidr NHL}} = (\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{hidr NHL}} / \text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg}}) \cdot 100 \quad (7.11)$$

Nas argamassas NHL com metacaulino há ainda que considerar o teor de portlandite que é consumido na reação pozolânica. Conhecendo-se os teores de portlandite na matéria-prima (eq. 7.12), o consumido na hidratação (6.8) e o total de portlandite na argamassa (eq. 7.7), é possível deduzir a parcela que foi consumida na reação pozolânica (eq. 7.13):

$$\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{hidr MK}} = \text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{hidr NHL}} \cdot \% \text{ Mk}_{\text{arg}} \quad (7.12)$$

$$\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{poz}} = (\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{NHL}} \cdot \% \text{ NHL}_{\text{arg}}) + \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{hidr Mk}} - \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg}} \quad (7.13)$$

Com base nas equações 7.12 e 7.13 determinaram-se os teores relativos de cal consumida na reação pozolânica e da cal produzida na reação de hidratação das argamassas NHL com metacaulino:

$$\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{rel. poz}} = (\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{poz}} / \text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg (Mk)}}) \cdot 100 \quad (7.14)$$

$$\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{rel. hidr MK}} = (\text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{hidr MK}} / \text{Teor } [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg (Mk)}}) \cdot 100 \quad (7.15)$$

Por fim, e de forma a evitar erros de cálculo procedeu-se à verificação do teor relativo de portlandite presente na argamassa. Este valor, quando somadas as parcelas do teor relativo de portlandite livre, consumida na reação de carbonatação e na reação pozolânica, deve corresponder ao valor de 100%:

$$\begin{aligned} \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{presente}} &= \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{rel. livre}} + \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{rel. carb}} + \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{rel. poz}} \quad \leftrightarrow \\ &\leftrightarrow \quad \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{presente}} = 100\% \end{aligned}$$

### **- Exemplo de cálculo para argamassa NHL em cura marítima 0% Mk aos 28 dias**

1) Cálculo do teor de portlandite livre na argamassa:

$$\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{livre}} = \text{pm}_{380-500^\circ\text{C}} \cdot (M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} / M_{\text{H}_2\text{O}}) = 0,57 \cdot (74/18) = 2,34\%$$

Onde,

$$\text{MM}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \text{MM}_{\text{Ca}} + 2 \cdot \text{MM}_{\text{O}} + 2 \cdot \text{MM}_{\text{H}} = 40 + 2 \cdot 16 + 2 \cdot 1 = 74\text{g/mol}$$

$$\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}} = \text{MM}_{\text{O}} + 2 \cdot \text{MM}_{\text{H}} = 16 + 2 \cdot 1 = 18\text{g/mol}$$

MM = massa molar do elemento ou composto.

2) Cálculo do teor de calcite na argamassa:

$$\begin{aligned} \text{Teor}[\text{CaCO}_3]_{\text{arg}} &= (\text{pm}_{500-800^\circ\text{C}} \cdot (\text{MM}_{\text{CaCO}_3}/\text{MM}_{\text{CO}_2})) - (\text{Teor}[\text{CaCO}_3]_{\text{NHL}} \cdot \% \text{NHL}_{\text{arg}}) \quad \leftrightarrow \\ \leftrightarrow \quad \text{Teor}[\text{CaCO}_3]_{\text{arg}} &= (3,63 \cdot (100/44)) - (24,32 \cdot (16,8/100)) = 4,17\% \end{aligned}$$

Onde,

$$\text{MM}_{\text{CaCO}_3} = \text{MM}_{\text{Ca}} + 3 \cdot \text{MM}_{\text{O}} + \text{MM}_{\text{C}} = 40 + 3 \cdot 16 + 12 = 100\text{g/mol}$$

$$\text{MM}_{\text{CO}_2} = \text{MM}_{\text{C}} + 2 \cdot \text{MM}_{\text{O}} = 12 + 2 \cdot 16 = 44\text{g/mol}$$

$$\text{Teor}[\text{CaCO}_3]_{\text{NHL}} = \text{pm}_{500-850^\circ\text{C}}(\text{NHL}) \cdot (\text{MM}_{\text{CaCO}_3}/\text{MM}_{\text{CO}_2}) = 10,7 \cdot (100/44) = 24,32\%$$

$$\% \text{NHL}_{\text{arg}} = (\text{m}_{\text{cal}}/\text{massa}_{\text{total}}) \cdot 100 = (902,5/5383,7) \cdot 100 = 16,8\%$$

Sendo,

$$\text{m}_{\text{cal}} = \text{massa de cal na argamassa} = 902,5\text{g}$$

$$\text{m}_{\text{total}} = \text{massa do material na argamassa} = \text{m}_{\text{areia}} + \text{m}_{\text{ligante}} = 4481,2\text{g} + 902,5\text{g} = 5383,7\text{g}$$

3) Cálculo do teor de portlandite consumida na reação de carbonatação:

$$\text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{carb}} = \text{Teor}[\text{CaCO}_3]_{\text{arg}} \cdot (\text{MM}_{\text{Ca(OH)}_2}/\text{MM}_{\text{CaCO}_3}) = 4,17 \cdot (74/100) = 3,09\%$$

4) Cálculo do teor total de portlandite presente na argamassa:

$$\text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{TOTAL arg}} = \text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{carb}} + \text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{livre}} = 3,09 + 2,34 = 5,43\%$$

5) Cálculo do teor relativo de portlandite livre na argamassa:

$$\text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{rel. livre}} = (\text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{livre}}/\text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{TOTAL arg}}) \cdot 100 = (2,34/5,43) \cdot 100 = 43,14\%$$

6) Cálculo do teor relativo de portlandite consumida na reação de carbonatação:

$$\text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{rel. carb}} = (\text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{carb}}/\text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{TOTAL arg}}) \cdot 100 = (3,09/5,43) \cdot 100 = 56,86\%$$

7) Cálculo do teor de portlandite produzida na reação de hidratação em argamassas de NHL:

$$\begin{aligned} \text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{hidr NHL}} &= \text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{TOTAL arg}} - (\text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{NHL}} \cdot \% \text{NHL}_{\text{arg}}) \quad \leftrightarrow \\ \leftrightarrow \quad \text{Teor}[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{hidr NHL}} &= 5,43 - (29,56 \cdot (16,8/100)) = 0,48\% \end{aligned}$$

Onde,

$$\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{NHL}} = \text{pm}_{380-500^\circ\text{C}}(\text{NHL}) \cdot (\text{MM}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} / \text{MM}_{\text{H}_2\text{O}}) = 7,19 \cdot (74/18) = 29,56\%$$

De notar que por vezes o valor  $\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{hidr NHL}}$  assume valores inferiores a 0%, pelo facto de a hipótese assumida da extensão da hidratação, com ou sem metacaulino, ser sempre igual poder não ser válida. Nos casos em que esse valor negativo foi registado assumiu-se para o teor de hidratação o valor zero.

- 8) Cálculo do teor relativo de portlandite produzida na reação de hidratação em argamassas de NHL:

$$\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{rel. hidr NHL}} = (\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{hidr NHL}} / \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg}}) \cdot 100 = (0,48/5,43) = 8,77\%$$

### **- Exemplo de cálculo para argamassa NHL em cura marítima 10% Mk aos 28 dias**

- 1) Cálculo do teor de portlandite livre na argamassa:

$$\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{livre}} = \text{pm}_{380-500^\circ\text{C}} \cdot (\text{MM}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} / \text{MM}_{\text{H}_2\text{O}}) = 0,28 \cdot (74/18) = 1,15\%$$

Onde,

$$\text{MM}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 74\text{g/mol}$$

$$\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}} = 18\text{g/mol}$$

- 2) Cálculo do teor de calcite na argamassa:

$$\begin{aligned} \text{Teor}[\text{CaCO}_3]_{\text{arg}} &= (\text{pm}_{500-850^\circ\text{C}} \cdot (\text{MM}_{\text{CaCO}_3} / \text{MM}_{\text{CO}_2})) - (\text{Teor}[\text{CaCO}_3]_{\text{NHL}} \cdot \% \text{NHL}_{\text{arg}}) \quad \leftrightarrow \\ &\leftrightarrow \text{Teor}[\text{CaCO}_3]_{\text{arg}} = (3,00 \cdot (100/44)) - (24,32 \cdot (15,1/100)) = 3,15\% \end{aligned}$$

Onde,

$$\text{MM}_{\text{CaCO}_3} = 100\text{g/mol}$$

$$\text{MM}_{\text{CO}_2} = 44\text{g/mol}$$

$$\text{Teor}[\text{CaCO}_3]_{\text{NHL}} = 24,32\%$$

$$\% \text{NHL}_{\text{arg}} = (m_{\text{cal}} / \text{massa}_{\text{total}}) \cdot 100 = (812,25/5383,7) \cdot 100 = 15,1\%$$

Sendo,

$m_{\text{cal}}$  = massa de cal na argamassa = 812,25g

$m_{\text{total}}$  = massa do material na argamassa =  $m_{\text{areia}} + m_{\text{cal}} + m_{\text{Mk}} = 4481,2\text{g} + 812,25\text{g} + 90,25\text{g} = 5383,7\text{g}$

3) Cálculo do teor de portlandite consumida na reação de carbonatação:

$$\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{carb}} = \text{Teor}[\text{CaCO}_3]_{\text{arg}} \cdot (\text{MM}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} / \text{MM}_{\text{CaCO}_3}) = 3,15 \cdot (74/100) = 2,33\%$$

4) Cálculo do teor total de portlandite presente na argamassa:

$$\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg}} = \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{carb}} + \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{livre}} = 2,33 + 1,15 = 3,48\%$$

5) Cálculo do teor de portlandite produzida na reação de hidratação em argamassas NHL com incorporação de metacaulino:

$$\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{hidr Mk}} = \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{hidr.NHL}} \cdot \% \text{Mk}_{\text{arg}} = 0,48 \cdot (90/100) = 0,43\%$$

6) Cálculo do teor de portlandite consumida na reação pozolânica:

$$\begin{aligned} \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{poz}} &= (\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{NHL}} \cdot \% \text{NHL}_{\text{arg}}) + \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{hidr.Mk}} - \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg}} \quad \leftrightarrow \\ &\leftrightarrow \quad \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{poz}} = (29,56 \cdot (15,1/100)) + 0,48 - 3,48 = 1,41\% \end{aligned}$$

7) Cálculo do teor total de portlandite presente na argamassa (c/Mk):

$$\begin{aligned} \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg (Mk)}} &= \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{carb}} + \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{livre}} + \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{poz}} \quad \leftrightarrow \\ &\leftrightarrow \quad \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg (Mk)}} = 2,33 + 1,15 + 1,41 = 4,89\% \end{aligned}$$

8) Cálculo do teor relativo de portlandite livre na argamassa:

$$\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{rel. livre}} = (\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{livre}} / \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg (Mk)}}) \cdot 100 = (1,15/4,89) \cdot 100 = 23,55\%$$

9) Cálculo do teor relativo de portlandite consumida na reação de carbonatação:

$$\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{rel. carb}} = (\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{carb}} / \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg (Mk)}}) \cdot 100 = (2,33/4,89) \cdot 100 = 47,67\%$$

10) Cálculo do teor relativo de portlandite consumida na reação pozolânica:

$$\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{rel. poz}} = (\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{poz}} / \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg (Mk)}}) \cdot 100 = (1,41/4,89) \cdot 100 = 28,78\%$$

11) Cálculo do teor relativo de portlandite produzida na reação de hidratação em argamassas de NHL:

$$\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{rel. hidr Mk}} = (\text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{hidr Mk}} / \text{Teor}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{TOTAL arg}}) \cdot 100 = (0,43/3,48) \cdot 100 = 12,32\%$$

Com base nos cálculos atrás apresentados, mostra-se nas figuras 7.44 e 7.45 a evolução do consumo de portlandite nas argamassas NHL nas reações de carbonatação e pozolânica, nas três condições de cura e às diferentes idades. Comparando as duas figuras verifica-se que a maior parte da portlandite é consumida na reação de carbonatação, situação que está de acordo com os resultados da DRX. Esta reação é crescente ao longo do tempo, estando praticamente completa aos 180 dias de idade. Comparando as três curas, verifica-se que os maiores teores de portlandite consumidos na reação de carbonatação correspondem à cura standard. No entanto, observa-se um consumo significativo de portlandite na reação pozolânica até aos 90 dias de idade, especialmente nas argamassas de cura húmida e standard. A incorporação de metacaulino, nomeadamente uma substituição de 20% de Mk, permite um aumento substancial do consumo de portlandite na reação pozolânica.

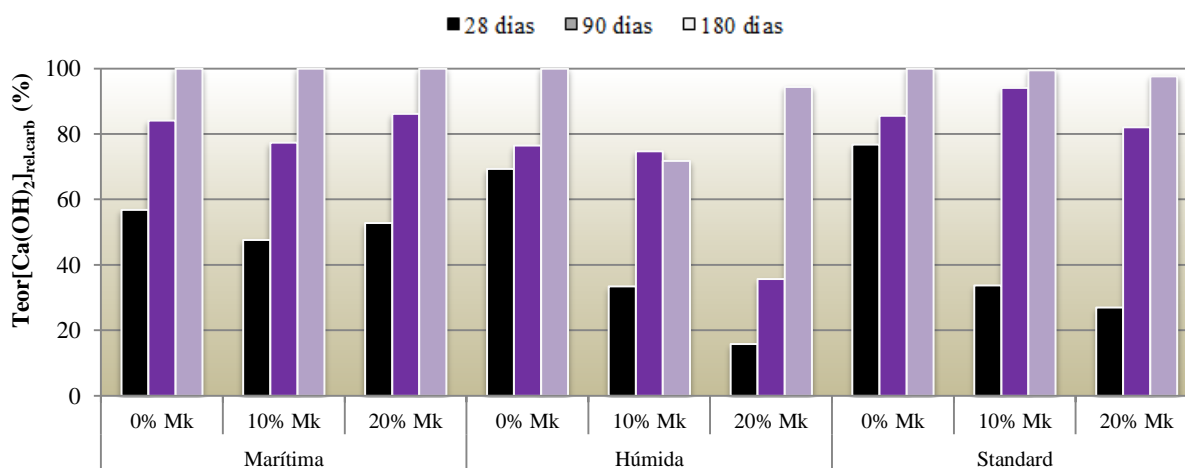


Figura 7.44 – Consumo de portlandite na reação de carbonatação nas argamassas NHL em cura M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias e ao traço em massa 1:5

Os teores de portlandite livre e de produzida na reação de hidratação das argamassas NHL apresentam-se nas figuras 7.46 e 7.47, respetivamente. Analisando os dados obtidos dessas figuras conclui-se que a maior quantidade de portlandite por reagir está presente nas argamassas de cura marítima e húmida. A presença de água nestas argamassas, essencialmente devido aos elevados valores de humidade relativa, dificulta a difusão do  $\text{CO}_2$  pela estrutura porosa da argamassa. De igual forma, verifica-se que os maiores teores de portlandite produzida na hidratação ocorreram na cura húmida. Outro aspeto a reter é que nas argamassas sem metacaulino não existe portlandite livre por reagir em

todas as condições de cura a partir de cerca dos 90 dias. Essa situação ocorre ainda mais cedo nas argamassas com metacaulino.

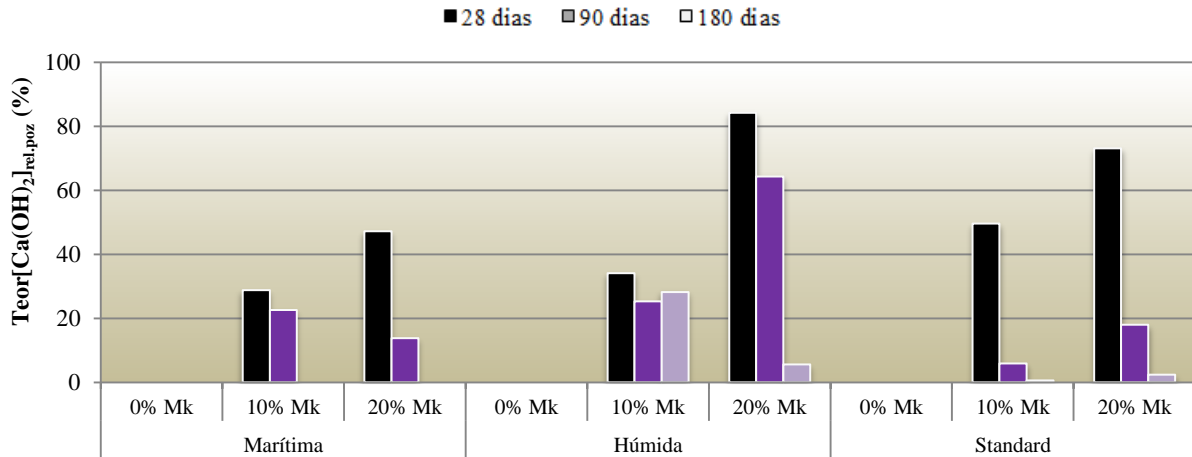


Figura 7.45 – Consumo de portlandite na reação pozolânica em argamassas NHL em cura M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias e ao traço em massa 1:5

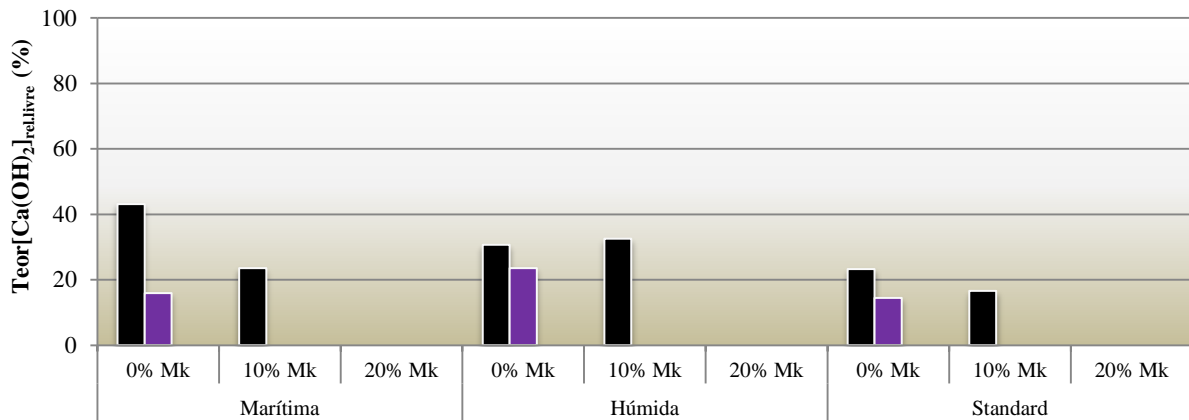


Figura 7.46 – Portlandite livre nas argamassas NHL em cura M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias e ao traço em massa 1:5

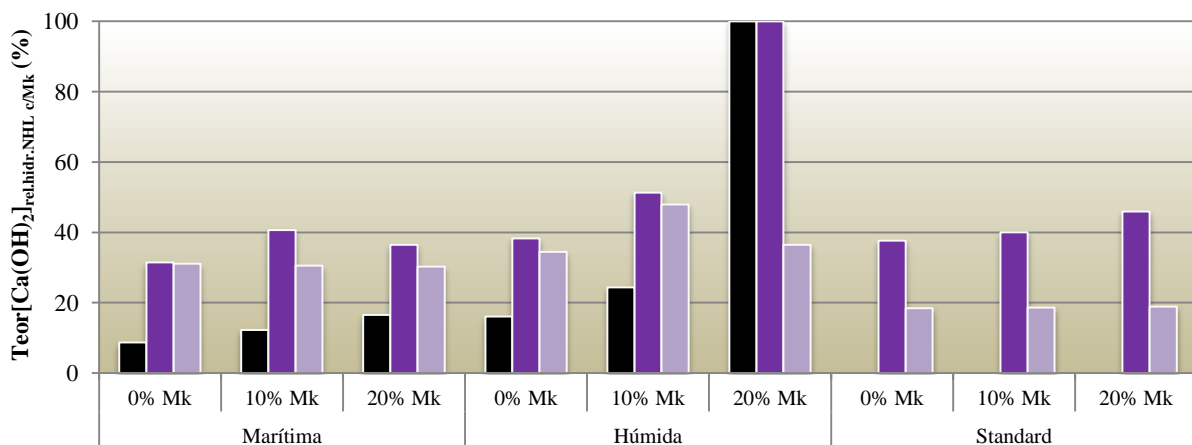


Figura 7.47 – Portlandite produzida na reação de hidratação nas argamassas NHL em cura M, H e St, aos 28, 90 e 180 dias e ao traço em massa 1:5

Nas figuras 7.48 a 7.50 apresentam-se as curvas ATD e dTG correspondentes às argamassas de cal aérea, com diferentes traços em massa e nas três condições de cura.

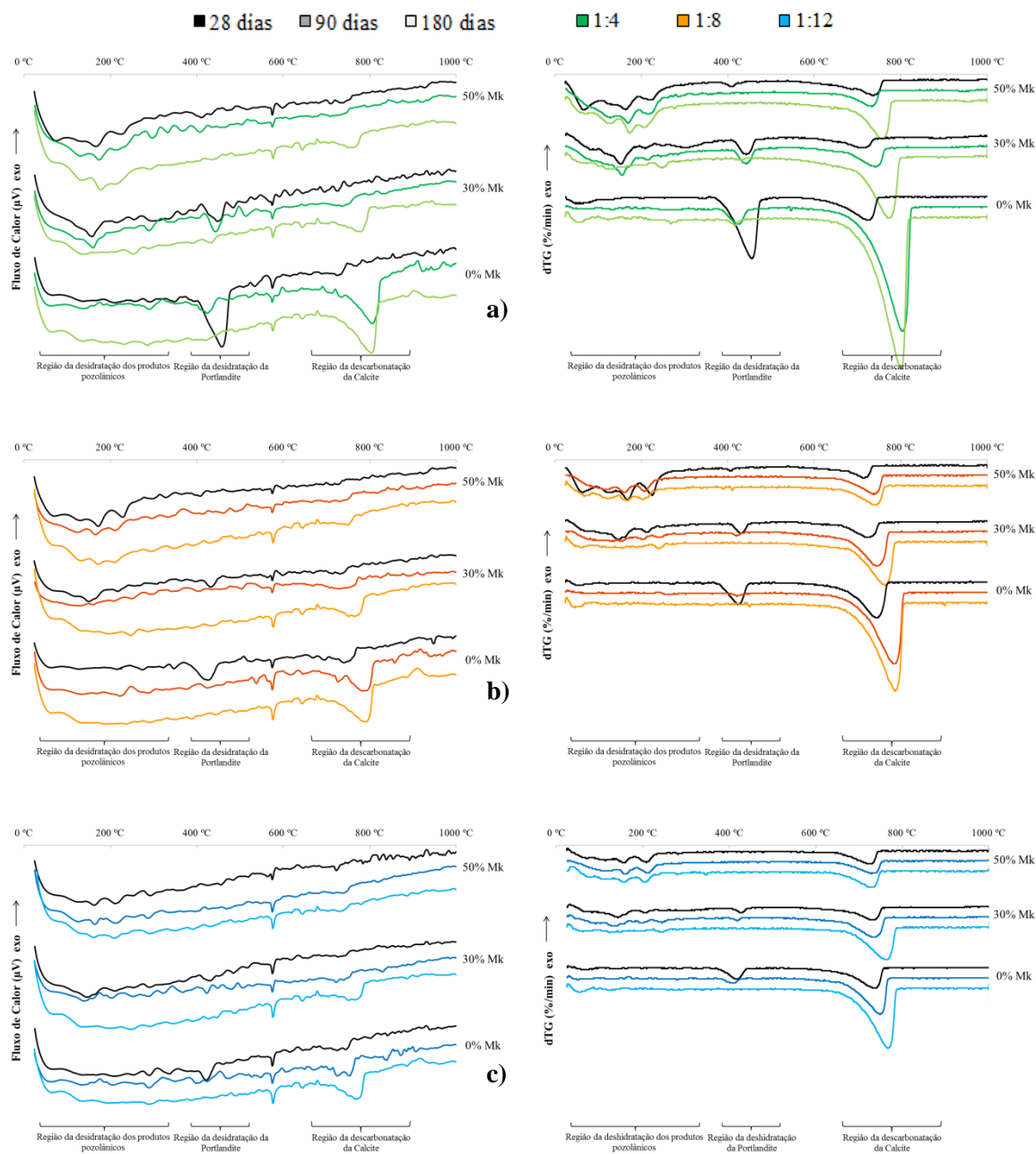


Figura 7.48 – Curvas ATD e dTG das argamassas CL na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:4 (a), 1:8 (b) e 1:12 (c).

Da análise das figuras 7.48 a 7.50 verifica-se que, como esperado, a incorporação de metacaulino e a diminuição do teor de ligante reduz o teor de portlandite livre na argamassa. Assim os maiores teores de calcite, resultantes da reação de carbonatação, registam-se nas argamassas com cura mais prolongada (180 dias).



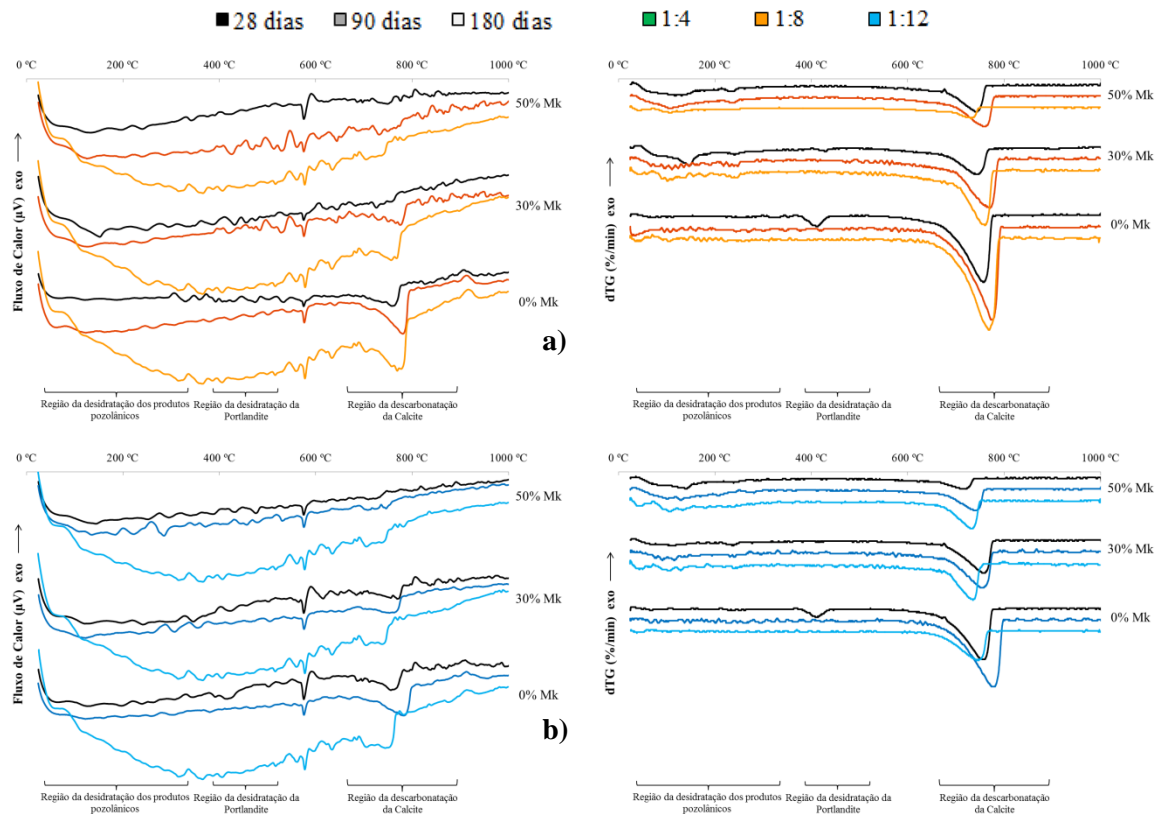


Figura 7.49 – Curvas ATD e dTG das argamassas CL na cura marítima aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:8 (a) e 1:12 (b).

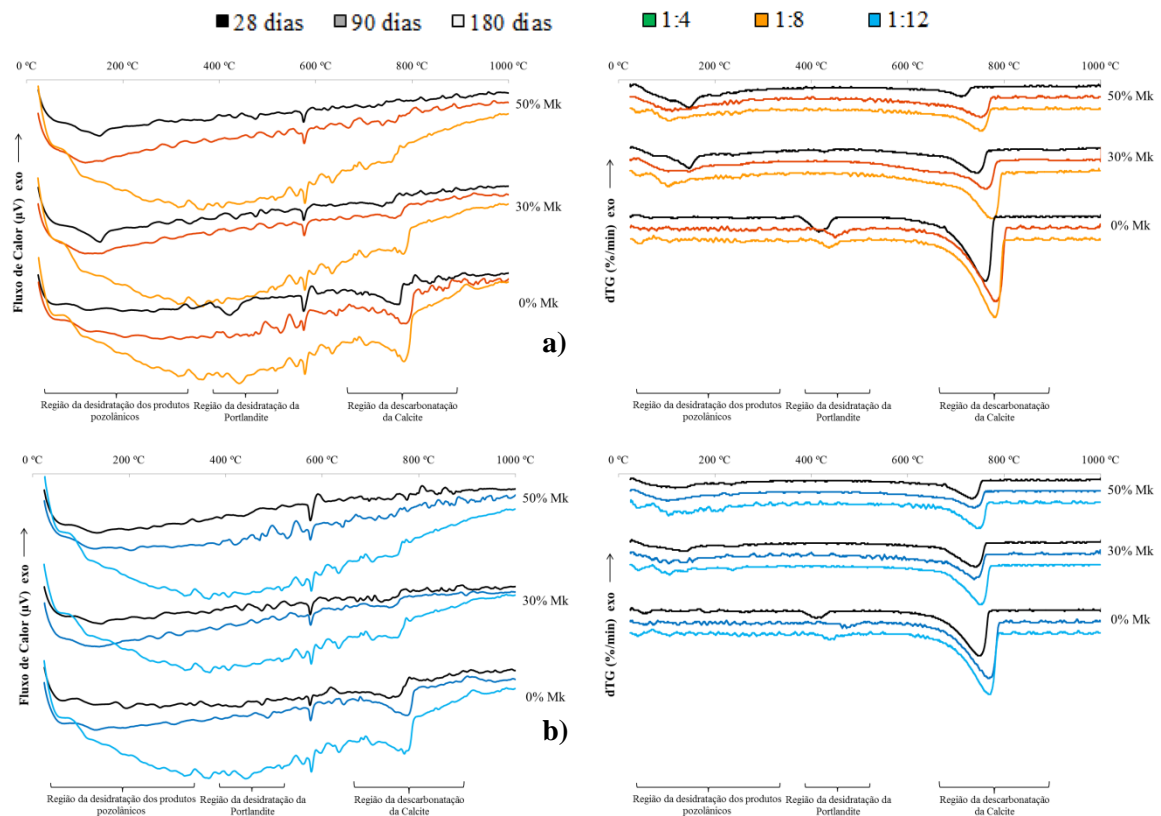


Figura 7.50 – Curvas ATD e dTG das argamassas CL na cura standard aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:8 (a) e 1:12 (b).

Relativamente à reação pozolânica verifica-se que é na argamassa de traço em massa 1:4 e com incorporação de 50% de metacaulino que existem maiores efeitos térmicos, o que faz pressupor uma maior atividade da reação pozolânica nessa composição. O cálculo do teor de portlandite livre e consumida nas reações de carbonatação e pozolânica em cais aéreas efetua-se tendo como base as perdas de massa da desidratação da portlandite e da decarbonatação da calcite. As equações utilizadas para esse fim em cais aéreas são idênticas às utilizadas para as argamassas NHL, excetuando a parcela referente à reação de hidratação. Consequentemente, com a incorporação de metacaulino nas argamassas CL mantém-se igual a expressão para o cálculo do teor de portlandite consumido na reação pozolânica, com a exceção atrás já mencionada. Sendo portanto os cálculos globalmente idênticos, decidiu-se por não apresentar exemplos de cálculo para as argamassas CL.

Nas figuras 7.51 a 7.56 apresentam-se os teores de portlandite livre, e de portlandite consumida nas reações de carbonatação e pozolânica. O padrão de cores apresentado diferencia as idades e os traços volumétricos das várias argamassas.

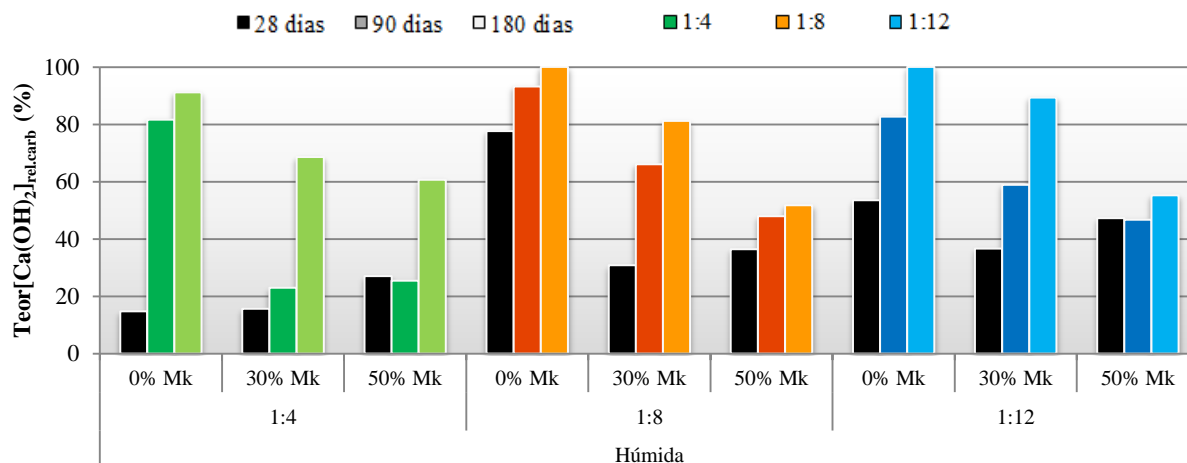


Figura 7.51 – Consumo de portlandite na reação de carbonatação das argamassas CL em cura húmida aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:4, 1:8 e 1:12

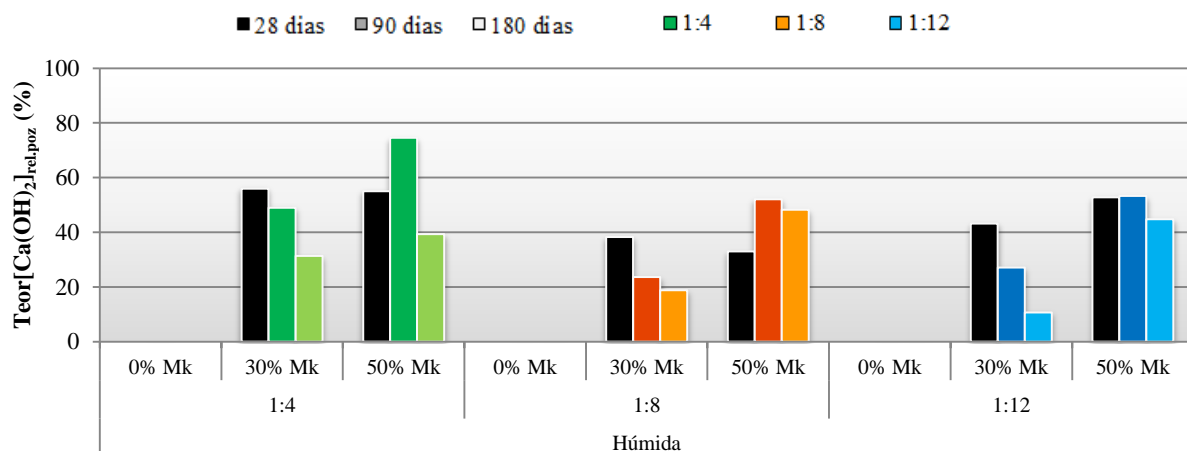


Figura 7.52 – Consumo de portlandite na reação pozolânica das argamassas CL na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:4, 1:8 e 1:12

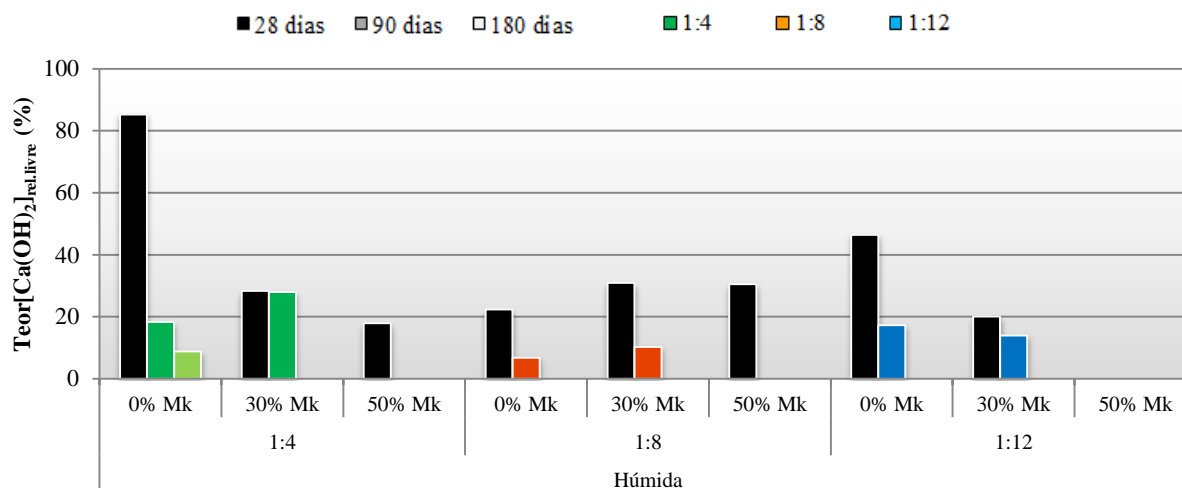


Figura 7.53 – Teor relativo de portlandite livre das argamassas CL na cura húmida aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:4, 1:8 e 1:12

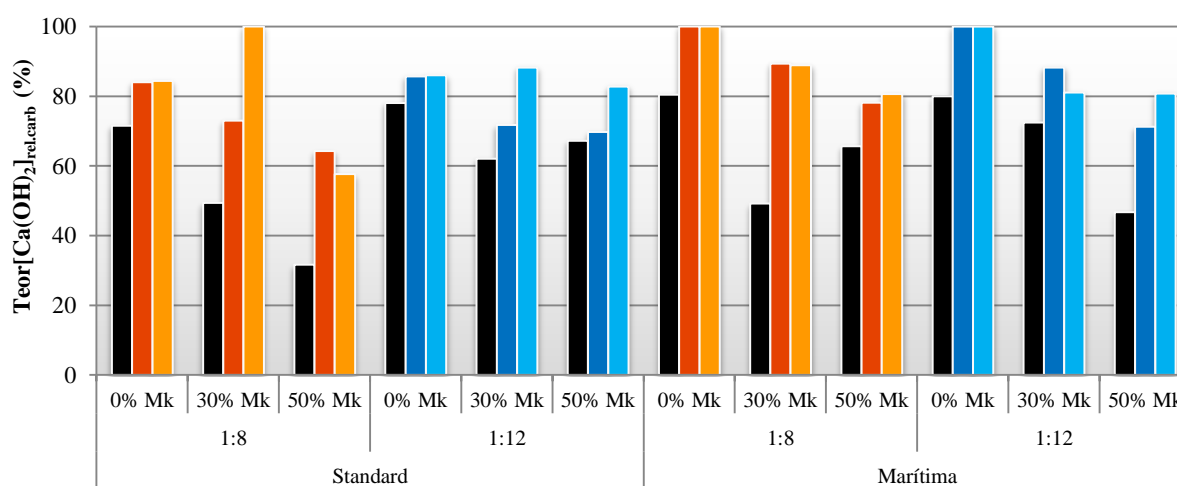


Figura 7.54 – Consumo de portlandite na reação de carbonatação das argamassas CL nas curas standard e marítima aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:8 e 1:12

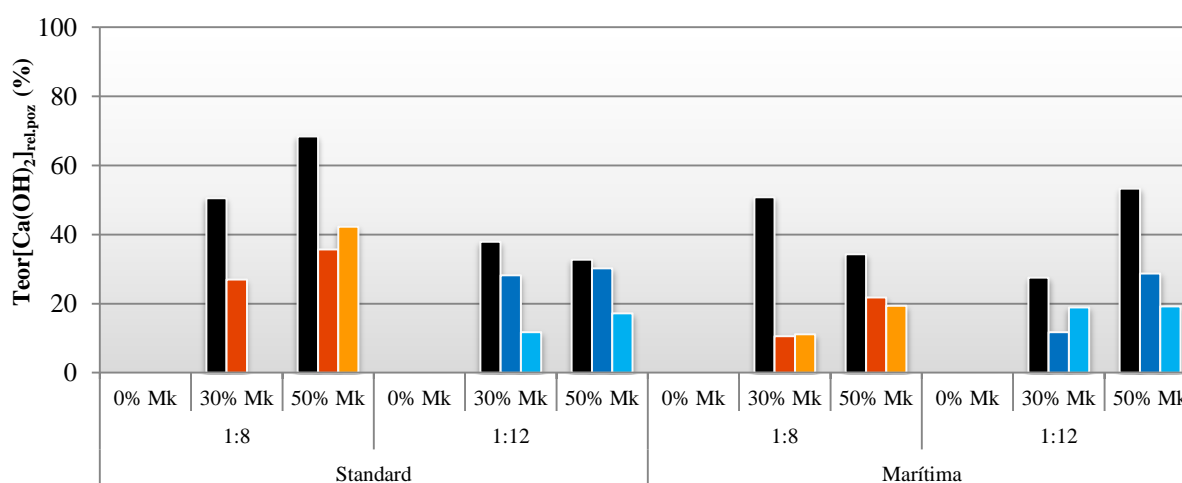


Figura 7.55 – Consumo de portlandite na reação pozolânica das argamassas CL nas curas standard e marítima aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:8 e 1:12

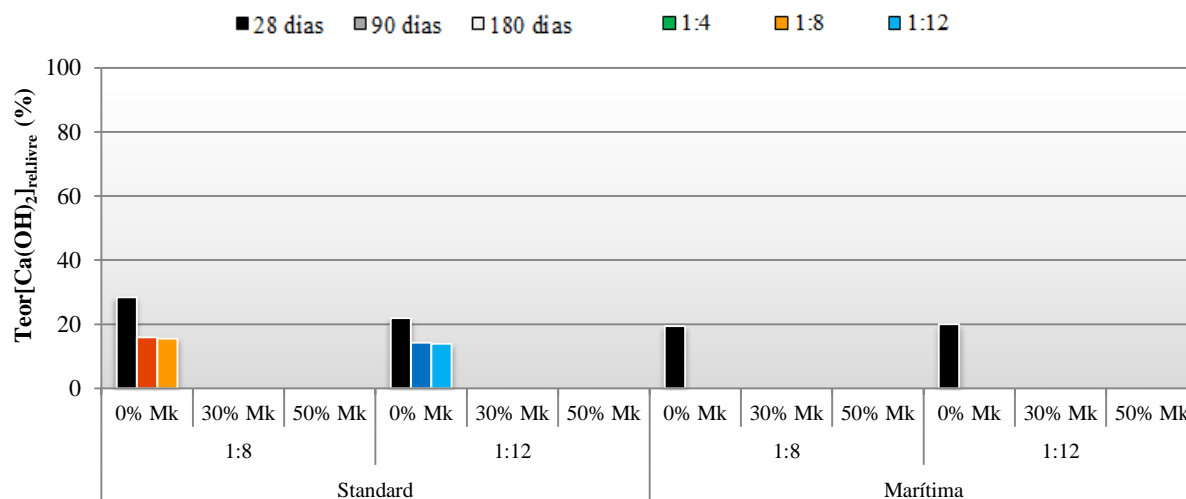


Figura 7.56 – Teor relativo de portlandite livre das argamassas CL nas curas standard e marítima aos 28, 90 e 180 dias e aos traços em massa 1:8 e 1:12

Analizadas as figuras referentes ao consumo de portlandite das argamassas CL na reação de carbonatação (figuras 7.51 e 7.54) constata-se que a maior parte da portlandite é consumida nesta reação, e que esse consumo é crescente ao longo do tempo. Com a incorporação de metacaulino verifica-se um abrandamento dessa reação, por via da reação pozolânica. Entre curas, verifica-se que as argamassas nas curas standard e marítima têm um comportamento semelhante em termos do consumo de portlandite na reação de carbonatação (cerca de 80%), e superiores em cerca de 20% às na cura húmida. Esta diferença é também expectável neste caso das cais aéreas, uma vez que as argamassas sujeitas a cura húmida apresentam os seus poros maioritariamente saturados, situação que dificulta a difusão do  $\text{CO}_2$  pela estrutura porosa, dificultando a carbonatação.

Em oposição, os maiores teores de portlandite consumidos na reação pozolânica observam-se nas argamassas CL na cura húmida, e especialmente nas argamassas de traço ponderal 1:4. Ao longo do tempo o consumo da portlandite na reação pozolânica tende a diminuir. A variação do teor de metacaulino não aparenta influenciar o consumo de portlandite nesta reação.

No que diz respeito ao teor de portlandite livre, verifica-se que tal só ocorre nas argamassas de cura húmida e nas sem metacaulino nas curas standard e marítima, embora os maiores teores se registem nas argamassas na cura húmida.

## 7.5 Discussão e apreciação global dos resultados

### 7.5.1 Influência do tipo de ligante nas argamassas

Nesta secção é feita uma revisão dos comportamentos das argamassas de cal aérea e hidráulica face aos diversos parâmetros estudados ao longo da campanha experimental em termos da influência do

tipo de ligante. Serão revistos os resultados obtidos de todos os ensaios efetuados retirando-se conclusões após o cruzamento desses resultados entre argamassas de cal aérea e hidráulica.

Tendo em conta o objetivo da aplicação das argamassas em análise na reabilitação de rebocos e tratamento de juntas de alvenarias (antigas), devem ser tidos em consideração os seguintes pressupostos:

- Valores não muito elevados de módulo de elasticidade dinâmico, de forma a garantir alguma deformabilidade das argamassas;
- Valores de resistência à tração por flexão e compressão compatíveis com os suportes, por forma a limitar o desenvolvimento de tensões nesses suportes;
- Valores relativamente baixos do coeficiente de capilaridade e do valor assintótico, diminuindo a quantidade de água absorvida, bem como a velocidade de absorção da água absorvida;
- Maiores valores de taxa de secagem e menores de índice de secagem, correspondentes a uma maior velocidade de secagem inicial e uma maior facilidade de secagem global, respetivamente;
- Menores valores de perda de massa devido ao ataque por sulfatos, indiciando boa resistência em zonas contaminadas.

Relativamente aos valores de  $E_d$  constata-se que a NHL confere valores superiores aos apresentados pela CL. Registam-se valores da ordem dos 4000 a 7000 MPa e 1000 a 4000 MPa, no caso das argamassas de NHL e CL, respetivamente. As argamassas devem apresentar alguma resistência mecânica não devendo, no entanto, exceder a do suporte, sendo a resistência mecânica do suporte o fator decisivo no caso da aplicação das argamassas em reboco. Caso se pretendam argamassas de menores resistências deve recorrer-se ao uso da CL, podendo ainda optar-se por argamassas NHL sem incorporação de metacaulino. A opção entre incorporar metacaulino ou não, independentemente do tipo de ligante, é interessante na medida em que a sua introdução apresenta maiores valores de  $E_d$  a idades jovens, diminuindo o seu valor ao longo do tempo. Com a incorporação de metacaulino registam-se valores da ordem dos 4000 a 13000 MPa e 1000 a 12000 MPa, no caso das argamassas NHL e CL, respetivamente. As argamassas sem metacaulino podem ser úteis caso se possam aceitar valores inferiores a idades jovens e que venham a aumentar ao longo do tempo. Observa-se ainda um aumento dos valores de  $E_d$  com o traço em ligante. Quando comparadas as argamassas CL é nas argamassas de traço em massa 1:4 que se registam os maiores valores, concluindo-se que quanto maior o teor de ligante presente nas argamassas, maiores serão os valores de  $E_d$ .

Os valores de  $R_t$  nas argamassas NHL (traço ponderal 1:5) situam-se entre 0,5 e 1,5 MPa enquanto nas CL (de semelhante traço 1:4) entre 0,1 e 1,1 MPa. Os traços em massa não são idênticos mas aproximados, pelo que considera-se possível a comparação entre as argamassas NHL (traço 1:5) e CL (traço 1:4) de modo a avaliar a influência do ligante. Assim, avaliando apenas as argamassas de referência observa-se que as argamassas NHL registam maiores valores de  $R_t$ . A incorporação de metacaulino aumentou significativamente os valores de  $R_t$  nas argamassas CL. Na NHL esse aumento é

menos significativo; no entanto, há que ter em conta que a percentagem de Mk incorporado nas argamassas NHL foi menor (10 e 20%, comparativamente a 30 e 50% nas CL). Independentemente do traço e do tipo de ligante, a cura húmida registou os maiores valores de  $R_t$ . Contudo, o tipo de ligante desempenha um papel diferenciador nos valores de  $R_t$  ao longo do tempo que, de uma forma geral, tendem a aumentar nas argamassas NHL e a diminuir nas CL.

Os valores de  $R_c$  nas argamassas NHL situam-se entre 0,5 e 7,8 MPa enquanto nas CL (de traço aproximadamente igual) entre 0,2 e 2,8 MPa. As argamassas CL de traço ponderal 1:4 apresentaram valores de  $R_c$  na ordem dos 0,8 MPa; no entanto quando substituído 50% de ligante por metacaulino, esses valores aumentaram para cerca de 15 MPa. As argamassas nas curas standard e marítima apresentaram os menores valores de  $R_c$ . Assim, as argamassas CL nas curas standard e marítima e traço em massa 1:8 e 1:12 são apropriadas para serem adotadas para substituição de rebocos antigos.

Até aos 90 dias de idade as argamassas CL apresentam menores valores de CC em comparação às de NHL. Assim, pretendendo-se uma menor velocidade de absorção em paredes de alvenaria, são as argamassas CL aquelas que apresentam um melhor comportamento. No entanto, aos 180 dias verifica-se que as argamassas CL apresentam um aumento de CC que chega a ser duas vezes maior que o valor apresentado aos 28 dias. Nas argamassas sem metacaulino esses valores chegam a igualar os valores das argamassas NHL, que por sua vez apresentam uma estabilização dos valores de CC ao longo do tempo. Entre curas não se verificam alterações significativas. A introdução de Mk nas argamassas tende a reduzir os valores de CC nas argamassas de cal aérea, enquanto nas NHL não há evolução dos valores de CC.

No caso de VA não se regista uma alteração significativa entre as argamassas NHL e CL. Contudo, verifica-se uma diferença notória na evolução ao longo do tempo destes valores. As argamassas NHL apresentam maiores valores aos 28 dias, diminuindo aos 180 dias, com exceção da argamassa com 10% de Mk na cura húmida. As argamassas NHL sem metacaulino registaram uma ligeira redução da quantidade de água absorvida, ao longo do tempo, exceto a argamassa com 20% de metacaulino na cura húmida, que regista um acentuado decréscimo dos 28 para os 90 dias. No caso das argamassas CL verifica-se um ligeiro aumento da quantidade máxima de água absorvida aos 90 dias de idade. Destacam-se pela negativa as argamassas CL de traço em massa 1:4 e as com Mk, que têm pior desempenho comparativamente às sem metacaulino.

A análise da TS permite observar um ligeiro decréscimo com a idade nas argamassas NHL, situando-se os valores na ordem dos 0,1 kg/m<sup>2</sup>.h. No caso das argamassas CL observa-se um comportamento semelhante ao das NHL, isto é, diminuição da facilidade de secagem ao longo do tempo. A incorporação de Mk não provoca alterações significativas de TS com qualquer dos ligantes. A longo prazo, e de uma forma geral, os valores tendem a assumir os 0,1 kg/m<sup>2</sup>.h. No entanto, as argamassas CL aparentam uma maior facilidade de secagem a idades jovens. Esta situação poderá ser benéfica na medida em que auxilia a secagem das alvenarias na presença de humidade.

Face ao IS das argamassas observa-se, no caso das argamassas NHL, uma diminuição deste parâmetro ao longo do tempo. Significa isto que as argamassas a idades avançadas apresentam maior facilidade de secagem global, embora garantam uma velocidade de secagem inicial menor (de acordo com os valores de TS) e independentemente da condição de cura e do teor de Mk incorporado. A incorporação de Mk resulta numa maior dificuldade de secagem global. As argamassas CL, comparativamente às argamassas NHL, apresentam menores valores de IS a idades mais avançadas garantindo uma maior facilidade de secagem. Entre as argamassas CL as de traço ponderal 1:12 são as que apresentam menores valores de IS. No entanto, e de uma forma geral, independentemente do tipo de ligante as argamassas tendem a garantir uma maior facilidade de secagem ao longo do tempo.

Relativamente aos valores de  $P_{ab}$  conclui-se que as argamassas NHL apresentam valores muito constantes de porosidade aberta, quer em função do tipo de cura, quer do teor de metacaulino. Nestas argamassas os valores de  $P_{ab}$  situam-se entre os 25 e 30%. Por sua vez, as argamassas CL registam valores de porosidade aberta um pouco superiores, entre os 23 e 36%. Nas argamassas CL a variação do traço ponderal não altera os valores de  $P_{ab}$ ; no entanto, a incorporação de Mk aumenta a porosidade aberta. Ainda assim, destacam-se as argamassas CL de traço em massa 1:4 pela estabilização dos valores de  $P_{ab}$  ao longo do tempo.

No que diz respeito ao comportamento das argamassas face aos sais, conclui-se que o tipo de ligante utilizado desempenha um papel importante na resistência a este ataque. Aos 28 dias de cura apenas duas argamassas NHL resistiram ao vigésimo ciclo de ensaio. Nas mesmas condições resistiram oito argamassas CL. Aos 90 dias de ensaio, as argamassas NHL apresentaram-se mais resistentes, assemelhando-se o seu comportamento ao das CL. Relativamente à incorporação de metacaulino, as argamassas NHL tiveram um pior desempenho, enquanto nas argamassas CL a incorporação de metacaulino melhorou o comportamento face aos sais, conferindo resistência às argamassas. Os ensaios de resistência aos sulfatos em argamassas CL efetuaram-se apenas nos provetes expostos a cura húmida. Estudos recentes comprovaram a durabilidade de argamassas expostas a ambiente fortemente marítimo. A resistência conferida pelas argamassas aos sulfatos poderá estar relacionada com a capacidade do sal se combinar, na presença de água, com os aluminatos e silicatos de cálcio existentes nas argamassas de cal cálcica [BORGES *et al.*, 2013].

### **7.5.2 Compostos formados e a sua influência nas características mecânicas**

Da análise das figuras 7.4 e 7.7, onde se observam os valores obtidos das resistências à tração por flexão e à compressão das argamassas NHL, verifica-se que os maiores valores de resistência mecânica correspondem às argamassas em cura húmida. Estes resultados podem, de acordo com os ensaios mineralógicos (figura 7.34) em que se constata que é na cura húmida que ocorre a maior proporção de compostos hidratados, serem atribuídos ao maior desenvolvimento da reação de hidratação. Em particular a presença de maior proporção dos compostos hidratados monocarboaluminato,

hidrocalumite e etringite é consentânea com os maiores valores de resistência mecânica obtidos. O monocarboaluminato e a hidrocalumite resultam essencialmente da reação pozolânica entre a cal e o metacaulino. Contudo, são compostos instáveis, situação que influencia negativamente as resistências mecânicas. Porém, e em simultâneo, ocorre ao longo do tempo um aumento da proporção de carbonatos, nomeadamente calcite e vaterite, facto que contrabalança o anterior efeito e influencia positivamente a resistência mecânica. Nos casos em que os compostos hidratados diminuíram e não ocorreram diferenças significativas da proporção de carbonatos, verifica-se uma diminuição dos valores das resistências mecânicas dos 90 para os 180 dias.

As argamassas NHL na cura standard mostraram menores valores de resistência mecânica. Na DRX verifica-se que é nestas argamassas que há maior quantidade de larnite, o que indicia menor velocidade de hidratação e consequentemente menor formação de compostos hidratados, que por sua vez influenciam as resistências. Nas argamassas NHL sem metacaulino, como esperado, não se deteta a presença de monocarboaluminato e/ou hidrocalumite, uma vez que não ocorre reação pozolânica. Assim, depreende-se que sejam estas as argamassas com os menores valores de resistência mecânica.

Nas argamassas CL de traço em massa 1:4 verifica-se que, embora se registre uma diminuição da portlandite ao longo do tempo, ainda existe portlandite livre aos 180 dias, o que indicia ganhos na resistência mecânica a maiores idades. Constata-se que, quanto maior o teor em ligante, maior é o teor de portlandite, razão pela qual as argamassas com metacaulino e de traço 1:4 em cura húmida são as que apresentam as maiores resistências mecânicas.

A aragonite e a vaterite são formações cristalinas de carbonato de cálcio que se encontram presentes nas argamassas NHL-Mk e CL-Mk a partir dos 90 dias, e que aumentaram ao longo do tempo. A recristalização do carbonato de cálcio confere consistência microestrutural às argamassas, contribuindo para o aumento das suas resistências. Foi nas curas standard e marítima que se encontraram estes compostos em maior quantidade, provavelmente porque as condições oferecidas por estas curas foram mais propiciadoras à dissolução e recristalização da calcite. Embora a presença dos carbonatos confira um aumento das resistências mecânicas, essa conclusão nem sempre pode ser retirada da análise dos resultados obtidos, uma vez que alguns compostos hidratados apresentam uma influência maior no comportamento mecânico.

A análise DRX das argamassas CL mostrou a presença de compostos resultantes da reação pozolânica, designadamente monocarboaluminato, hidrocalumite, stratlingite e hidrogarnet (composto do grupo dos aluminosilicatos de cálcio hidratados). A hidrogarnet é particularmente indesejável porque provoca um aumento na porosidade e decréscimo da resistência mecânica das argamassas. De salientar, no entanto, que a sua presença apenas foi detetada aos 28 dias e nas argamassas em cura húmida com incorporação de 30% de metacaulino.

De acordo com os resultados das resistências mecânicas, de difração de raios X e da análise térmica conclui-se que a incorporação de metacaulino promove a formação de compostos pozolânicos (aluminatos) que se revelam instáveis ao longo do tempo, facto que justifica o decréscimo de  $R_t$ ,  $R_c$  e  $E_d$



verificado. Em oposição, encontram-se as argamassas sem metacaulino que apresentam uma evolução contínua das resistências mecânicas com o tempo, graças à evolução da reação de carbonatação e à ausência de compostos instáveis. A argamassa CL de traço em massa 1:4 é a única que apresenta ainda aos 180 dias de idade portlandite livre, dando indícios que as suas resistências mecânicas poderão ainda aumentar com a idade.

### 7.5.3 Reação pozolânica vs. Reação de carbonatação

As figuras 7.57 e 7.58 ilustram a comparação da portlandite consumida na reação pozolânica versus reação de carbonatação às 3 idades nas argamassas NHL e CL estudadas.

Nas argamassas NHL verifica-se que a portlandite é predominantemente consumida na reação de carbonatação. Esta reação aumenta com o tempo, estando praticamente concluída aos 180 dias. Contudo, até aos 90 dias de idade existe consumo significativo de portlandite na reação de hidratação, especialmente nas curas húmida e standard. Efetuando o cruzamento destes resultados com as respetivas resistências mecânicas verifica-se que a reação pozolânica é determinante, sendo o principal fator no aumento das resistências mecânicas, nomeadamente aos 28 dias de idade.

A diminuição das resistências mecânicas com a idade nas argamassas NHL, pode justificar-se com a instabilidade dos compostos formados na reação entre o metacaulino e a cal, nomeadamente os aluminatos hidratados, bem como o facto da reação pozolânica não se prolongar mais no tempo.

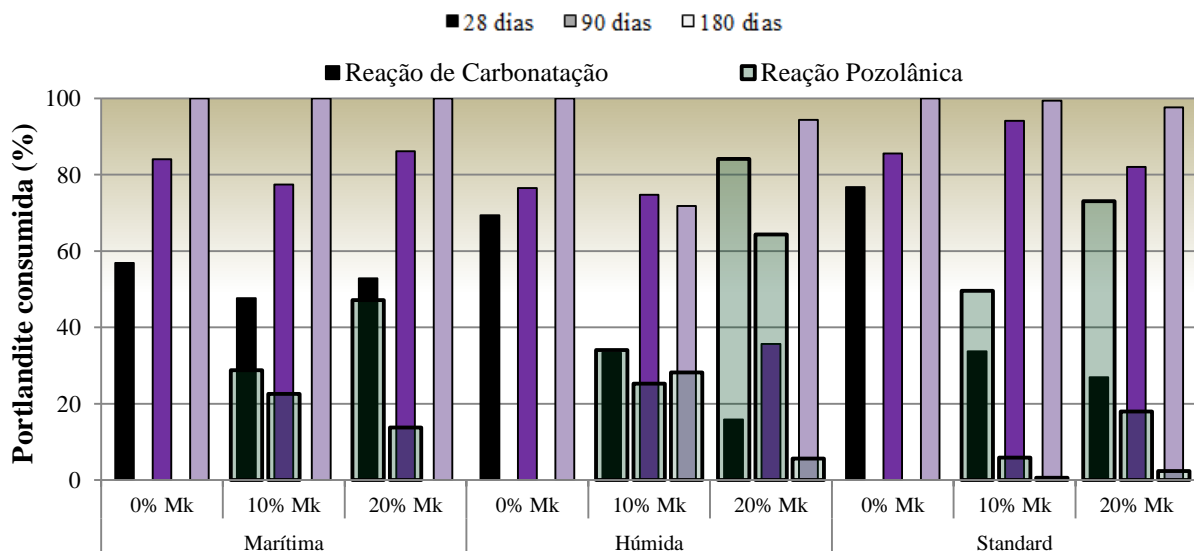


Figura 7.57 – Consumo de portlandite nas argamassas NHL ao traço em massa 1:5 nas curas M, H e St aos 28, 90 e 180 dias

A evolução das reações de carbonatação e pozolânica das argamassas CL assemelha-se à das NHL. A portlandite continua a ser consumida predominantemente na reação de carbonatação. No entanto, verifica-se ter havido nas argamassas CL um aumento do consumo de portlandite na reação

pozolânica. O tipo de ligante e teor de metacaulino desempenha um papel diferenciador face ao consumo da portlandite na reação pozolânica. Constata-se também que, quanto mais rico o traço em ligante, maior é o consumo da portlandite na reação pozolânica, chegando esta a dominar aos 28 e 90 dias de idade face à reação de carbonatação.

As argamassas CL apresentam maior teor de portlandite livre, nomeadamente as de cura húmida – ver figuras 7.46, 7.53 e 7.56. O facto de não existir portlandite livre à idade dos 180 dias significa que a reação de carbonatação está concluída e, por essa razão, que a evolução das resistências mecânicas estará estabilizada.

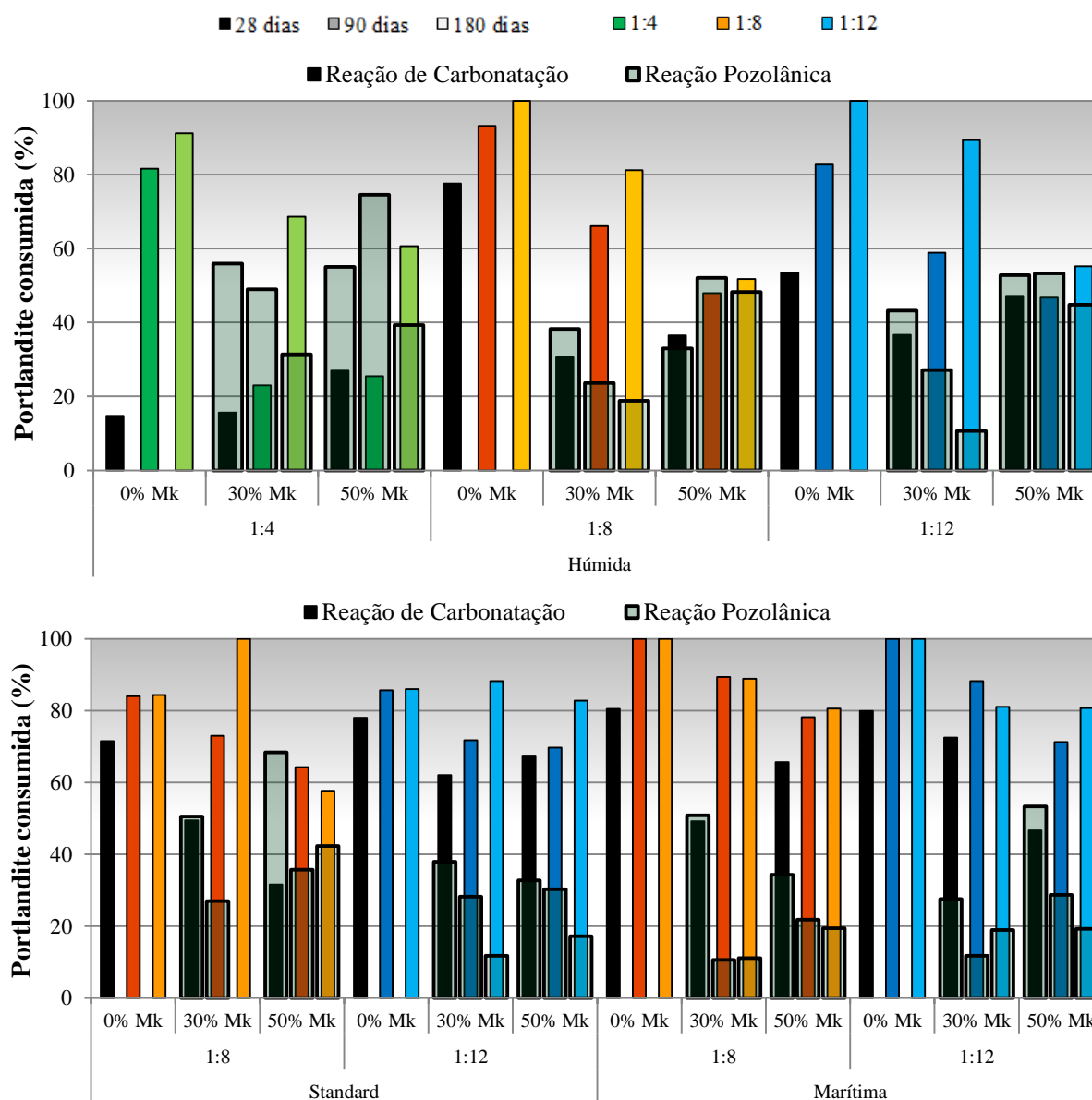


Figura 7.58 – Consumo de portlandite nas argamassas CL aos traços em massa 1:4, 1:8 e 1:12, nas curas H, St e M e aos 28, 90 e 180 dias

### **7.5.4 Influência da estrutura porosa nas características mecânicas**

Para avaliar a influência da estrutura porosa nas características mecânicas da argamassa deve ter-se em conta que a porosidade depende da quantidade e da dimensão dos poros.

Considere-se, em abstrato, dois materiais de igual porosidade. No entanto, um tem apenas um poro de grandes dimensões e o outro tem diversos poros de pequenas dimensões. Consequentemente, estes dois materiais imaginários terão comportamentos absolutamente distintos, embora ambos tenham igual porosidade [RATO, 2006]. Assim, não podendo a estrutura interna ser apenas caracterizada pela porosidade, há que ter em conta os valores obtidos da porosimetria por intrusão de mercúrio.

Analisando apenas as argamassas sem metacaulino, e tendo em conta os dados obtidos na secção 7.3.8, observa-se nas argamassas CL e traço em massa 1:12 uma grande quantidade de poros capilares na gama dos 100  $\mu\text{m}$ , enquanto nas argamassas NHL de traço ponderal 1:5 (igual traço volumétrico) há uma significativa redução do tamanho dos poros para cerca de 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro. As argamassas CL apresentam ainda valores de porosidade aberta superiores às NHL, podendo-se assim concluir-se que as argamassas NHL possuem maior compacidade. Conjugando estes dados com os valores de resistência mecânica, verifica-se que uma menor porosidade aberta e poros de menores dimensões conferiram maior compacidade e resistência mecânica a estas argamassas.

Embora o aumento do teor de ligante nas argamassas CL sem metacaulino tenha originado uma redução significativa do diâmetro dos poros, aquele aumento não provocou alteração nos valores de porosidade aberta. Observou-se portanto uma mudança da microestrutura das argamassas mas que não afetou até à idade dos 180 dias o comportamento mecânico das argamassas.

Relativamente à gama de macroporos de 100  $\mu\text{m}$  em argamassas CL com traço em massa 1:12 e 1:8, surgem também em muitas outras argamassas semelhantes [JAMÚ, 2013; DIAS, 2013], pelo que pode eventualmente estar relacionado com o procedimento de ensaio.

A incorporação de metacaulino, independentemente do ligante utilizado ou da condição de cura empregue, permite reduzir o diâmetro dos poros das argamassas e aumentar as resistências mecânicas. No caso das argamassas CL verifica-se ainda um ligeiro aumento da porosidade aberta, bem como do valor assintótico, conferindo a redução do diâmetro e o aumento da porosidade um aumento da quantidade máxima de água absorvida.

### **7.5.5 Uso das argamassas estudadas em edifícios**

Pretende-se que as argamassas apresentadas ao longo desta dissertação possam ser adotadas em alvenarias antigas, seja para substituição ou reparação de rebocos, seja para fechamento de juntas. Independentemente do fim a que as argamassas se destinem, devem ser compatíveis com o suporte e com as argamassas pré-existentes. Para garantir a compatibilidade do comportamento mecânico e à água, foi estabelecida uma gama indicativa de valores obtidos aos 90 dias de idade através da qual as argamassas podem ser classificadas (quadro 3.1). Os resultados dos ensaios de resistência mecânica, bem como os

valores do módulo de elasticidade dinâmica foram comparados aos 90 dias de idade com os intervalos definidos por Veiga (2007) para rebocos interiores e exteriores, e argamassas de refechamento de juntas. Analisaram-se também os valores do coeficiente de capilaridade obtidos no ensaio de absorção de água por capilaridade.

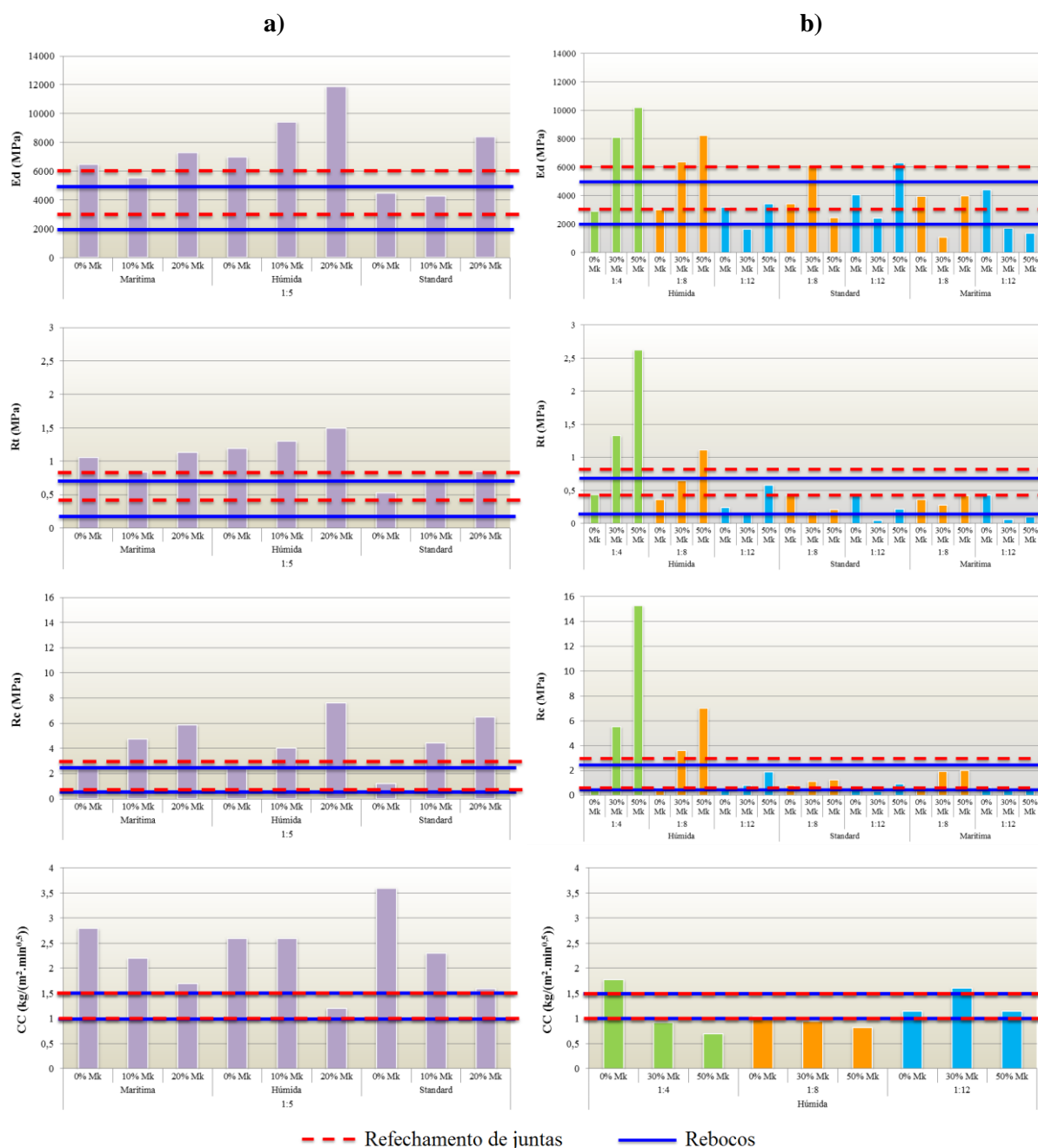


Figura 7.59 – Características de classificação de argamassas para rebocos e refechamento de juntas segundo Veiga (2007): a) argamassas NHL ao traço em massa 1:5; b) argamassas CL aos traços em massa 1:4, 1:8 e 1:12

Para facilitar a leitura e a comparação dos valores do quadro 3.1 com os parâmetros de resistência mecânica obtidos, apresentam-se na figura 7.59 linhas horizontais a traço contínuo que representam o intervalo de valores entre os quais as argamassas para rebocos são consideradas

adequadas. As linhas a tracejado balizam os valores considerados adequados de argamassas para refechamento de juntas.

De referir que nesta campanha experimental nem sempre foram realizados os ensaios de acordo com a norma EN 1015. Consequentemente, e considerando-se que as argamassas em estudo não serão apenas aplicáveis em intervenções em edifícios antigos, procedeu-se a uma comparação com os critérios da norma NP EN 998-1:2013 [IPQ, 2013] para argamassas de reboco. Esta norma tem em conta o desempenho das argamassas aos 28 dias para a respetiva utilização e condições de exposição. Os valores de resistência à compressão e do coeficiente de capilaridade associam-se a cada uma das categorias de aplicação/exposição, como se mostra no quadro 7.13.

Quadro 7.13 – Classificação das propriedades das argamassas de reboco endurecidas [IPQ, 2013]

Propriedades	Categorias	Valores
Resistência à compressão aos 28 dias [MPa]	CS I	0,4 – 2,5
	CS II	1,5 – 5,0
	CS III	3,5 – 7,5
	CS IV	$\geq 6$
Coeficiente de capilaridade [kg / (m <sup>2</sup> .min <sup>1/2</sup> )]	W0	Não especificado
	W1	$\leq 0,4$
	W2	$\leq 0,2$

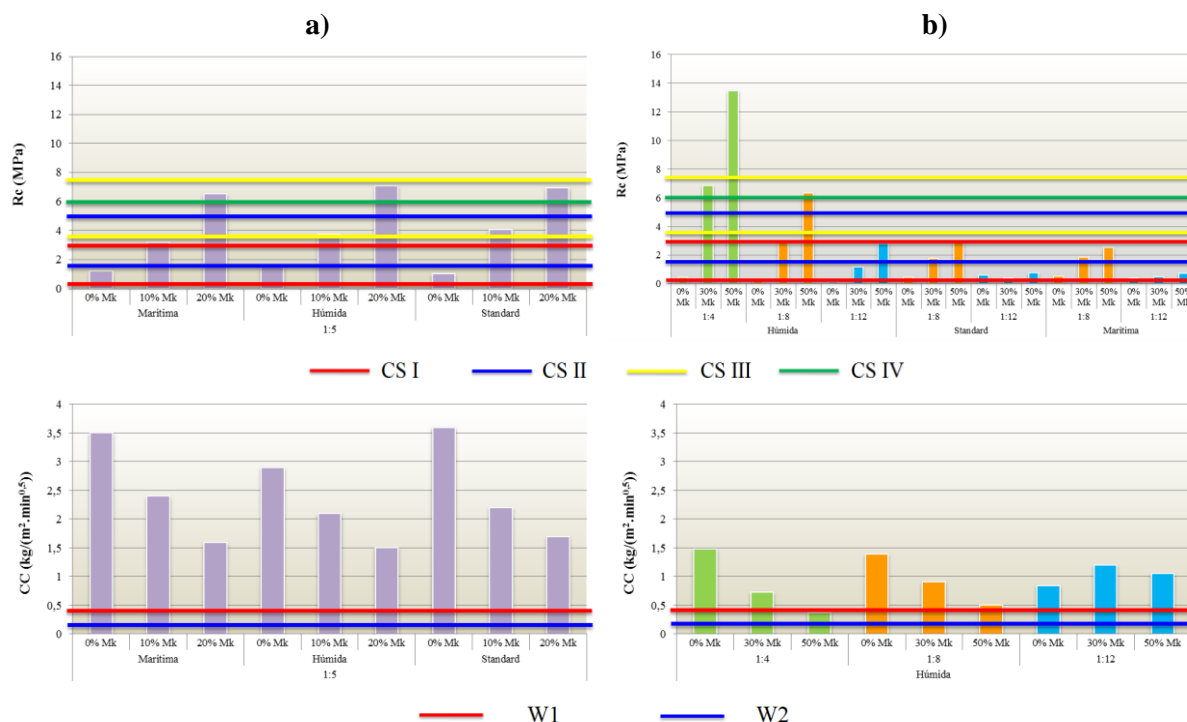


Figura 7.60 - Características de classificação das argamassas para rebocos segundo a NP EN 998-1 [IPQ, 2013]:

a) argamassas NHL ao traço em massa 1:5; b) argamassas CL aos traços em massa 1:4, 1:8 e 1:12

O quadro 7.14 apresenta as características das argamassas para rebocos e refechamento de juntas segundo os parâmetros de Veiga (2007) e da NP EN 998-1:2013. Para além das resistências mecânicas deve garantir-se a durabilidade do reboco, razão pela qual é tido em conta nessa avaliação o parâmetro CC. Observa-se assim que as argamassas CL são as mais adequadas, em particular as de traço em massa 1:8 e 1:12 com 0% e 50% de Mk.

Quadro 7.14 – Características das argamassas para rebocos e refechamento de juntas

■ verifica    □ não verifica

Identificação	Classificação de argamassas para rebocos e refechamento de juntas, segundo Veiga (2007)							Classificação das argamassas para rebocos, segundo a NP EN 998-1:2013				
	Ed		Rt		Re		CC	Rt				CC
	Rebocos	Refech. de juntas	Rebocos	Refech. de juntas	Rebocos	Refech. de juntas		CS I	CS II	CS III	CS IV	
NHL_1:5_H												
NHL_1:5_H_10Mk												
NHL_1:5_H_20Mk												
NHL_1:5_St												
NHL_1:5_St_10Mk												
NHL_1:5_St_20Mk												
NHL_1:5_M												
NHL_1:5_M_10Mk												
NHL_1:5_M_20Mk												
CL_1:4_H												
CL_1:4_H_30Mk												
CL_1:4_H_50Mk												
CL_1:8_H												
CL_1:8_H_30Mk												
CL_1:8_H_50Mk												
CL_1:12_H												
CL_1:12_H_30Mk												
CL_1:12_H_50Mk												
CL_1:8_St							valores não disponíveis					valores não disponíveis
CL_1:8_St_30Mk												
CL_1:8_St_50Mk												
CL_1:12_St												
CL_1:12_St_30Mk												
CL_1:12_St_50Mk												
CL_1:8_M												
CL_1:8_M_30Mk												
CL_1:8_M_50Mk												
CL_1:12_M												
CL_1:12_M_30Mk												
CL_1:12_M_50Mk												





## 8 CONCLUSÕES

### 8.1 Conclusões gerais

Os objetivos da presente dissertação centraram-se essencialmente em contribuir para um maior conhecimento das propriedades de argamassas com cais CL e NHL3,5, e na influência da substituição parcial mássica do ligante por um metacaulino. Assim, a caracterização das argamassas estudadas procurou avaliar a sua adequação com vista à reabilitação de edifícios antigos, ou mesmo de edifícios mais recentes.

Constatou-se, através de ensaios sobre as argamassas nos estados fresco e endurecido, que a incorporação de metacaulino aumenta a consistência e resistência mecânica das argamassas. Para além disso, o metacaulino reduz a velocidade de absorção de água mas aumenta essa absorção. Ao nível da microestrutura, verifica-se um aumento da porosidade aberta mas que é acompanhado por uma diminuição do diâmetro dos poros. Ocorre ainda um aumento da resistência ao ataque por sulfatos. Estes comportamentos verificam-se tanto nas argamassas CL como nas NHL, embora com maior impacto nas CL.

No que diz respeito ao tipo de ligante e comparando argamassas do mesmo traço ponderal e volumétrico (1:3, sendo no caso do traço volumétrico a diferença ainda mais acentuada), verifica-se que as argamassas CL, comparativamente com as NHL, apresentam menores resistências mecânicas, e menor velocidade de absorção de água pelo facto de as argamassas NHL apresentarem uma maior gama de poros capilares. Contudo as CL apresentam uma maior velocidade de secagem inicial bem como uma maior facilidade de secagem global. A estrutura interna destas argamassas revela-se dotada de mais poros e de diâmetros maiores, de que resultam maiores valores de porosidade aberta. Relativamente ao comportamento face aos sulfatos, as CL foram mais resistentes, provavelmente porque são as que apresentam maior capacidade microestrutural em acomodar as tensões provocadas pela cristalização dos sais solúveis e à não existência (ou mais fraca) de reações expansivas.

Verifica-se também que o tipo de cura a aplicar desempenha um papel diferenciador no comportamento das argamassas particularmente nas resistências mecânicas. É nas argamassas de cura húmida que se registam os maiores valores de  $R_t$  e  $R_c$ . Relativamente ao comportamento das argamassas face à água não se pode afirmar que exista alguma condição de cura que se destaque pelos seus maiores ou menores valores de absorção de água. Porém verifica-se que a cura standard consegue destacar-se ligeiramente pela sua maior velocidade de absorção de água e a cura marítima pela sua maior dificuldade de secagem global. Em termos de resistência aos sulfatos não houve alteração significativa no comportamento das argamassas sujeitas a condições de cura diferentes. O tipo de cura não tem, portanto, qualquer tipo de impacto nas resistências das argamassas a este ataque, no caso das argamassas NHL. Da análise dos resultados obtidos dos ensaios de porosidade aberta e de

porosimetria por intrusão de mercúrio observa-se que o tipo de cura não altera significativamente a porosidade aberta da argamassa, embora introduza diferenças nas gamas de diâmetro dos poros.

Nas argamassas de CL avaliou-se ainda a influência de diferentes teores de ligante. Concluiu-se que, quanto maior o teor de ligante, maior a resistência mecânica oferecida pela argamassa, menor a velocidade de absorção de água, maior o aumento da quantidade de água absorvida e a dificuldade de secagem global. Tal como a condição de cura, também o teor de ligante não introduz diferenças no comportamento das argamassas quando sujeitas ao ataque por sulfatos. Observa-se ainda um aumento da porosidade aberta e uma diminuição significativa do diâmetro dos poros com a adição de maiores teores de ligante na argamassa.

O estudo dos compostos formados é essencialmente importante para compreender a evolução do comportamento das argamassas. Esse estudo pressupõe o conhecimento das reações de endurecimento que ocorrem nas argamassas com base em cal. Nas argamassas NHL a presença de compostos hidratados, como o monocarboaluminato, a hidrocalumite ou mesmo a etringite, é relevante para explicar os maiores valores de resistência mecânica obtidos. O monocarboaluminato e a hidrocalumite são compostos resultantes da reação pozolânica entre a cal e o metacaulino. Estes compostos conferem resistência mecânica, mas tendem a diminuir a sua proporção ao longo do tempo, o que indica que sejam instáveis, ou que evoluam para um estado menos cristalino, essencialmente porque a reação de carbonatação tende a atacar as fases hidratadas. Verificou-se que, por vezes, este efeito é contrabalançado com a reação de carbonatação.

Nas argamassas NHL a cura standard foi a condição de cura que apresentou os menores valores de resistência mecânica. Esta situação esteve relacionada com uma menor velocidade de hidratação da NHL, e a reação de carbonatação estar concluída aos 90 dias. Conclui-se que a evolução das resistências mecânicas coincide com a evolução dos compostos formados ao longo do tempo.

Nas argamassas CL os compostos resultantes da reação pozolânica com o metacaulino são o monocarboaluminato, hidrocalumite, stratlingite e hidrogarnet. A este último composto é atribuído um aumento da porosidade e um decréscimo das resistências mecânicas das argamassas [GAMEIRO *et al.*, 2012b]. A hidrogarnet apenas foi detetada aos 28 dias de idade, e nas argamassas em cura húmida com incorporação de 30% de metacaulino, mas que não apresentaram diminuição das resistências mecânicas ou aumento da porosidade aberta. De acordo com a caracterização mineralógica efetuada, e devido à presença de portlandite livre a idades avançadas (180 dias), é presumível o aumento futuro das resistências mecânicas destas argamassas. Também a presença de aragonite e vaterite, minerais polimorfos anidros do carbonato de cálcio, e que estão associados a ciclos de dissolução-cristalização da calcite, mostram tendência em aumentarem com a idade, o que confere consistência microestrutural às argamassas. Foi nas curas standard e marítima que estes compostos se formaram em maior quantidade. Verifica-se também que, embora a presença dos carbonatos confirmem um aumento das resistências, essa conclusão nem sempre pode ser retirada da análise dos resultados obtidos no decorrer da campanha experimental, uma vez que os compostos hidratados apresentam uma maior

influência no comportamento mecânico. Tendo em conta a evolução de carbonatação e a ausência de compostos instáveis (aluminatos resultantes da reação pozolânica) verifica-se que as argamassas CL sem metacaulino apresentam uma evolução contínua das resistências mecânicas ao longo do tempo.

Relativamente ao consumo da portlandite, observa-se que esta é predominantemente consumida na reação de carbonatação, independentemente do tipo de ligante utilizado. A idades jovens (28 dias) conclui-se que a reação pozolânica é determinante para o aumento das resistências mecânicas. De facto, foi a diminuição dos compostos hidratados e o não prolongamento da reação pozolânica a razão pelo qual se registaram reduções das resistências mecânicas. Conclui-se portanto que, quanto mais forte o teor em ligante e quanto mais prolongada for a reação pozolânica, maiores as resistências mecânicas obtidas.

Tendo em conta as características avaliadas, observa-se que as argamassas CL são as mais adequadas para uso em edifícios antigos, quer para rebocos como para refechamento de juntas. Essencialmente as composições CL de traço em massa 1:8 e 1:12 com 0% e 50% de Mk apresentam ser bastante adequadas segundo os parâmetros estipulados por Veiga (2007).

Por fim deve ter-se presente que embora as argamassas devam apresentar uma boa resistência e compatibilidade com o suporte, a sua durabilidade é também muito importante. A este respeito, as argamassas CL apresentaram, comparativamente com as NHL, um melhor comportamento face à água e uma maior resistência face aos sais. Assim conclui-se que se deve recorrer às argamassas CL para o uso em edifícios antigos para garantir uma maior compatibilidade e durabilidade.

Com base neste trabalho estão em fase final de elaboração dois artigos para publicação em revista internacional. Foi apresentada uma comunicação no congresso internacional 3<sup>rd</sup> Historical Mortars Conference HMC13, intitulada “*Influence of curing conditions in air lime-metakaolin blended mortars – A mineralogical and mechanical study*” onde é avaliada a influência de seis curas distintas em argamassas de cal aérea e que pode ser consultada no anexo IV.

## 8.2 Trabalhos futuros

A sugestão de trabalhos futuros tem como objetivo continuar o trabalho realizado nesta dissertação. Propõem-se então os seguintes desenvolvimentos futuros:

- Estudo das características de argamassas com outras cais, por exemplo cal dolomítica DL;
- Avaliação de argamassas de cal hidráulica com menores teores de metacaulino (2,5% e 5%);
- Avaliação do comportamento deste tipo de argamassas aplicadas diretamente sobre suportes de alvenaria, nomeadamente em termos do seu comportamento à fendilhação, aderência e

permeabilidade à água sobre baixa pressão, assim como a comparação de algumas características microestruturais e outras com a avaliação realizada em laboratório;

- Estudo do comportamento deste tipo de argamassas face a um ensaio de resistência aos sulfatos que simule um ataque de sulfatos e cloretos mais real, por exemplo com água do mar;
- Avaliar o comportamento das argamassas NHL3,5 com um traço mais fraco em ligante, nomeadamente ao traço volumétrico 1:4;
- Caracterização das argamassas em idades mais avançadas (1 ano, 5 anos);
- Avaliação de argamassas sujeitas a outras condições de cura, nomeadamente in situ em condições naturais (urbana) e em laboratório, com aspersão de água na fase inicial (facilmente reproduzido em obra).

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**AFNOR (1975)** – *Mésure du module d'élasticité dynamique*. França: AFNOR. NF B10-511.

**AFNOR (2010)** – *Metákaolin, addition pouzzolanique pour bétons – Définitions, spécifications, critères de conformité*. França: AFNOR. NF P18-513.

**AGS MINERAUX (2009)** – *Argical-M 1200S, Product Specification*. França: AGS Mineraux. Revisão 5.

**ALMEIDA, N.; FARIA-RODRIGUES, P.; PINTO, A. (2008)** - *Lime mortars with rice husk ash for ancient masonry*. In HMC08 – Historic Mortars Conference. Lisboa, LNEC.

**AMER, A. (1998)** - *Thermal Analysis of Hydrated Fly Ash-Lime Pastes*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, volume 54, nº. 3, págs. 837-843.

**AMPATZIOGLOU, E.; KARATASIOS, I.; COLSTON, B.; WATT, D.; KILIKOGLOU, V. (2010)** – *Lime-natural pozzolan conservation mortars: parameters that affect reactivity and strength*. In Historic Mortars and RILEM TC 203-RHM Final Workshop HMC 2010, págs. 845-852.

**APPLIED PRECISION (n/d)** – *User's guide*. ISOMET Model 2104, Heat Transfer Analyzer.

**ARIZZI, A.; CULTRONE G. (2012a)** – *Aerial lime-based mortars blended with a pozzolanic additive and different admixtures: A mineralogical, textural and physical-mechanical study*. Construction and Building Materials, volume 31, págs. 135-143.

**ARIZZI, A.; CULTRONE G. (2012b)** – *The difference in behavior between calcitic and dolomitic lime mortars set under dry conditions: The relationship between textural and physical-mechanical properties*. Cement and Concrete Research, volume 42, nº6, págs. 818-826.

**AVENIER, C.; ROSIER, B.; SOMMAIN, D. (2007)** - *Ciment Naturel*. Glénat, Grenoble, França.

**BAKOLAS, A.; AGGELAKOPOULOU, E; MOROPOULOU, A.; ANAGNOSTOPOULOU, S. (2006)** – *Evaluation of pozzolanic activity and physico-mechanical characteristics in metakaolin-lime pastes*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, volume 84, págs.157-163.

**BANDEIRA, A. (2012)** – *Caracterização de argamassas de cal aérea e de cal hidráulica natural com metacaulino. Evolução com a idade*. Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

**BANFILL, P.; FOSTER, A. (2000)** - *A relationship between hydraulicity and permeability of hydraulic lime*. In Proceedings of the International RILEM Workshop on Historic Mortars: Characteristics and Tests. 12-14 de Maio de 1999. Publicações RILEM S.A.R.L., págs. 173-183.

**BENTUR, A. (2002)** - *Cementitious materials – nine millennia and a new century: past, present and future*. Journal of Materials in Civil Engineering, volume 14, págs. 2-22.

**BESSEY, G. (1966)** - *Current developments affecting the design and use of mortars for building purposes*. Journal of Applied Chemistry, volume 16, pág. 33.

**BORGES, C.; SANTOS-SILVA, A.; VEIGA, R. (2010)** – *Ancient Mortars Under Action of Marine Environment: a Physico-Chemical Characterization*. In Proceedings of 2<sup>nd</sup> Conference on Historic Mortars – HMC2010 and RILEM TC 203-RHM final workshop. RILEM Publications SARL, págs. 29-41.

**BORGES, C.; SANTOS-SILVA, A.; VEIGA, R.; BORSOI, G. (2013)** – *Historical Heritage: A Study to Conservation*. Materials Science Forum, volume 730, págs. 604-610.

**BRITO, V.; GONÇALVES, T.; FARIA, P. (2011)** – *Coatings applied on damp building substrates: performance and influence on moisture transport*. Journal of Coatings Technology and Research, volume 8, nº 4, págs. 513-525.

**BUI, D.; HU, J.; STROEVEN, P. (2005)** - *Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete*. Cement and Concrete Composites, volume 27, págs. 357-366.

**CALLEBAUT, K. (2000)** - *Characterization of Historical Lime Mortars in Belgium: Implications for Restoration Mortars*. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Universidade Católica de Lovaina, Bélgica.

**CALLEBAUT, K.; ELSEN, J.; VAN BALLEN, K.; VIAENE, W. (2001)** - *Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium) Natural hydraulic lime or cement?* Cement and Concrete Research, volume 31, págs. 397-403.

**CEN (COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION - 2001)** - EN 459-1 – *Building lime. Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria*. Brussels, CEN.

**CEN (2002)** – EN 1015-18:2002 – *Methods of test for mortar for masonry. Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar*. Brussels, CEN.

**CEN (1998/2006)** – EN 1015-2:1998/A1:2006 - *Methods of test for mortar for masonry. Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars*. Brussels, CEN.

**CEN (1998/2004/2006)** – EN 1015-3:1998/A1:2004/A2:2006 - *Methods of test for mortar for masonry. Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)*. Brussels, CEN.

**CEN (1999/2006)** – EN 1015-11:1999/A1:2006 - *Methods of test for mortar for masonry. Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar*. Brussels, CEN.

**CEN (2009)** – EN 15801:2009 – *Conservation of cultural property. Test, methods. Determination of water absorption by capillarity*. Brussels, CEN.

**CEN (2010)** - EN 459-1 – *Building lime. Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria*. Brussels, CEN.

**CEN (2010)** - EN 998-1 – *Specification for mortar for masonry. Part 1: Rendering and plastering mortar*. Brussels, CEN.

**CHAROLA, A.; HENRIQUES, F. (2000)** - *Hydraulicity in lime mortars revisited*. In Proceedings of the International RILEM Workshop on Historic Mortars: Characteristics and Tests. 12-14 de Maio de 1999. Publicações RILEM S.A.R.L., págs. 95-104.

**CIZER, O (2009)** – *Competition between carbonation and hydration on the hardening of calcium hydroxide and calcium silicate binders*. Doutoramento em Engenharia Civil. Universidade Católica de Lovaina, Bélgica .

**CIZER, O.; VAN BALEN, K.; VAN GEMERT, D; ELSEN, J. (2009)** - *Hardening of mortars made from cement, rice husk ash and lime*. In Proceedings of the ICE (Institution of Civil Engineers) – Construction Materials, volume 126, págs. 19-27.

**COOK, D. (1986)** - *Natural pozzolanas*. In Cement Replacement Materials, SWAMY - Blackie & Son Ltd., Londres, págs. 1-39.

**CORDEIRO, G.; TOLEDO, R.; FAIRBAIRN, E. (2009)** – *Influência da substituição parcial de cimento por cinza ultrafina de casca de arroz com elevado teor de carbono nas propriedades do concreto*. Ambiente Construído, volume 9, págs. 99-107.

- DEGRYSE, P.; ELSSEN, J.; WAELKENS, M. (2002)** - *Study of ancient mortars from Sagalassos (Turquia) in view of their conservation*. Cement and Concrete Research, volume 21, págs. 1457-1463.
- DIAS, I. (2013)** – *Desenvolvimento e caracterização de argamassas de cal aérea e terra. A influência da terra como agregado parcial*. Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.
- ELERT, K.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; PARDO, E.; HANSEN, E.; CAZALLA, O. (2002)** - *Lime mortars for the conservation of historic buildings*. Studies in Conservation, volume 47, págs. 62-75.
- ELSEN, J.; VAN BALEN, K.; MERTENS, G. (2012)** - *Hydraulicity in historic lime mortars: a review*. RILEM Bookseries, volume 7, págs. 125-139.
- EL-SHIMY, E.; ABO-EL-ENEIN, S.; EL-DIDAMONY, H.; OSMAN, T. (2000)** - *Physico-chemical and Thermal Characteristics of Lime-silica Fume Pastes*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, volume 60, nº. 2, págs. 549-556.
- FARIA-RODRIGUES, P.; HENRIQUES, F. (2002)** - *The effects of hydraulic components on lime mortars*. In XXX IAHS World Congress on Housing, Coimbra, Portugal.
- FARIA-RODRIGUES, P. (2004)** - *Argamassas de revestimento para alvenarias antigas – contributo para o estudo da influência dos ligantes*. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Lisboa, FCT-UNL.
- FARIA-RODRIGUES, P.; HENRIQUES, F. (2004)** - *Current Mortars in Conservation: An Overview*. International Journal for Restoration, volume 10, nº. 6, págs. 602-622.
- FARIA-RODRIGUES, P.; HENRIQUES, F.; RATO, V. (2008)** – *Comparative evaluation of aerial lime mortars for architectural conservation*. J. Cultural Heritage, volume 9, nº. 3, págs. 338-346.
- FARIA, P. (2011)** – *METACAL. Procedimentos experimentais no âmbito do projeto*. Caparica, FCT UNL, 2011.
- FARIA, P.; MARTINS, A. (2011)** – *Influence of cure conditions on lime and lime-metakaolin mortars*. In Proceedings of the XII DBMC. 12th International Conference on Durability of Building Materials and Components (A+), Vol.2, V.P Freitas, H.Corvacho, M.Lacasse (eds.), Porto, FEUP, Março 2011, págs. 713-720.
- FARIA, P.; SILVA, V.; FLORES-COLEN, I. (2012)** – *Argamassas de cal hidráulica natural e pozolanas artificiais: avaliação laboratorial*. In 4º Congresso Português de Argamassas e ETICS, 29-30 Março, Coimbra, Portugal (CD-rom).
- FARIA, P.; SILVA, V. (2013)** – *Natural hydraulic lime mortars: influence of the aggregates*. In 3rd Historic Mortars Conference, HMC13, 11-14 Setembro, Glasgow, Escócia (CD-rom).
- FERRAZ, E.; ANDREJKOVICOVÁ, S.; SANTOS-SILVA, A.; ROCHA, F.; VELOSA, A. (2012)** – *Utilização do ensaio de Chapelle modificado para a avaliação da reatividade pozolânica de metacaulino*. 4º Congresso Português de Argamassas e Etics, APFAC, 29-30 Março 2012, Coimbra.
- FONTES, T. (2013)** – *Argamassas de cal hidráulica natural NHL3,5 de fabrico nacional*. Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.
- FREITAS, V.; GONÇALVES, P. (2008)** – *Specification and time required for the application of a lime-based render inside historic buildings*. International Conference HMC 08 – Historical Mortars Conference: Characterization, Diagnosis, Repair and Compatibility, LNEC, Lisboa.

**FURLAN, V.; BISSEGGER, P. (1975)** - *Les mortier anciens. Histoire et essais d'analyse scientifique*. Revue suisse d'Art et d'Archeologie, volume 32, págs. 2-14.

**GAMEIRO, A.; SANTOS-SILVA, A.; VEIGA, R.; VELOSA, A. (2012a)** – *Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing*. Thermochimica Acta, volume 535, nº 10, págs. 36-41.

**GAMEIRO, A.; SANTOS SILVA, A.; VEIGA, R.; VELOSA, A. (2012b)** - *Lime metakaolin hydration products: a microscopy analysis*. Materials and Technology, volume 46, nº 2, págs. 145-148.

**GAMEIRO, A.; SANTOS-SILVA, A.; VEIGA, R.; VELOSA, A.; FARIA, P.; BRANCO, T. (2012c)** – *Lime-metakaolin mortars for historical buildings repair: study of the hardening reaction*. ICDS12 – International Conference Durable Structures: from construction to rehabilitation (C). Lisbon, LNEC, 31 May-1 June 2012 (CD).

**GAMEIRO, A.; SANTOS-SILVA, A.; FARIA, P.; GRILO, J.; BRANCO T.; VEIGA, R.; VELOSA, A. (2014)** – *Physical and chemical assessment of air lime-metakaolin mortars: Influence of binder:aggregate ratio*. Cement and Concrete Composites, volume 45, págs. 264-271.

**GIERGICZNY, Z. (2004)** - *Effect of some additives on the reactions in fly ash-Ca(OH)<sub>2</sub> system*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, volume 76, nº. 3, págs. 747-754.

**GRILO, J. (2013)** – *Caracterização de argamassas de cal hidráulica natural NHL 3,5 de fabrico nacional*. Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

**GRILO, J.; FARIA, P.; VEIGA, R.; SANTOS-SILVA, A.; SILVA, V.; VELOSA, A.** – *New Natural Hydraulic Lime mortars – Physical and microstructural properties in different curing conditions*. Construction and Building Materials (aceite para revisão (1)).

**GRILO, J.; SANTOS-SILVA, A.; FARIA, P.; GAMEIRO, A.; VEIGA, R.; VELOSA, A. (2014)** – *Mechanical and mineralogical properties of natural hydraulic lime-metakaolin mortars in different curing conditions*. Construction and Building Materials, volume 51, págs. 287-294.

**GROOT, C.; BARTOS, P.; HUGHES, J. (2000)** – *Characterisation of Old Mortars with Respect to their Repair*. 12<sup>th</sup> International Brick/Block Masonry Conference, Madrid, págs. 815-827.

**HANSEN, E.; VAN BALEN, K.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C. (2005)** - *Variations in high-calcium lime putty and mortar properties resulting from the use of freshly-slaked quicklime and commercial dry hydrate lime*. In Proceedings of International Building Lime Symposium, Orlando, Flórida, 9-11 de Março de 2005.

**HAZRA, P.; KRISHNASWAMY, V. (1987)** - *Natural Pozzolans in India, Their Utility, Distribution and Petrography*. Records of the Geological Survey of India, volume 87, nº 4, págs. 675-706.

**HENDRICKX, R. (2009)** - *The adequate measuring of the workability of masonry mortar*. Dissertação apresentada à Universidade Católica de Lovaina (Bélgica) para a obtenção do grau de Doutoramento em Engenharia Civil.

**HENRIQUES, F. (2003)** - *The concept of acceptable technology in architectural conservation*. ITAM-ARCCHIP-ARIADNE workshop 12, República Checa.

**HENRIQUES, F.; FARIA, P. (2006)** – *Argamassas de substituição na conservação do património*. Construção Magazine, volume 16, págs. 38-45.

**HENRIQUES, F. (2009)** – *Comportamento higrotérmico de Edifícios*. Departamento de Engenharia Civil. FCT-UNL.



**HOUST, Y.; WITTMANN, F. (1994)** – *Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through hydrated cement paste*. Cement and Concrete Research, volume 24, nº 6, págs. 1165-1176.

**INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE (IPQ) (2000)** - NP EN933-1:2000 – *Ensaaios das propriedades geométricas dos agregados – Parte 1: Análise granulométrica. Método da peneiração*, Almada, IPQ.

**IPQ (2001)** – NP EN 12370:2001 – *Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação da resistência à cristalização de sais*. Almada, IPQ.

**IPQ (2002a)** - NP EN 459-1 – *Cal de construção. Parte 1: Definições, especificações e critérios de conformidade*. Almada, IPQ.

**IPQ (2002b)** - NP EN 1097-3:2002 – *Ensaaios das propriedades mecânicas e físicas dos agregados – Parte 3: Determinação da baridade e do volume de vazios*. Almada, IPQ.

**IPQ (2006)** – NP EN 14146:2006 – *Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação do módulo de elasticidade dinâmico (através da medição da frequência de ressonância fundamental)*. Almada, IPQ.

**IPQ (2008)** – NP EN 1936 – *Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta*. Almada, IPQ.

**IPQ (2011)** - NP EN 459-1 – *Cal de construção. Parte 1: Definições, especificações e critérios de conformidade*. Almada, IPQ.

**IPQ (2013)** – NP EN 998-1 – *Especificações de argamassas para alvenarias – Parte 1: Argamassas para rebocos interiores e exteriores*. Almada, IPQ.

**JAMÚ, N. (2013)** – *Desenvolvimento e caracterização de argamassas de cal aérea e terra. A influência da terra como ligante*. Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

**JUVEKAR, V.; SHARMA, M. (1973)** – *Absorption of CO<sub>2</sub> in a suspension of lime*. Chemical Engineering Science, volume 28, págs. 825-837.

**LANAS, J.; ALVAREZ, J. (2003)** – *Masonry repair lime-based mortars: Factors affecting the mechanical behaviour*. Cement and Concrete Research, volume 33, págs. 1867-1876.

**LANAS, J.; PÉREZ-BERNAL, J.; BELLO, M.; ALVAREZ-GALINDO, J. (2004)** - *Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars*. Cement and Concrete Research, volume 37, págs. 2191-2201.

**LAWRENCE, R.; MAYS, T.; RIGBY, S.; WALKER, P.; D'AYALA, D. (2006)** – *Effects of carbonation on the pore structure of non-hydraulic lime mortars*. Cement and Concrete Research, volume 37, págs. 1059-1069.

**LIVESEY, P. (2003)** - *Hydraulicity*. Cathedral Communications Limited. <http://www.buildingconservation.com/articles/hydraulicity/hydraulicity.htm> (acedido em 09/05/2013).

**LUBELLI, B.; NIJLAND, T.; VAN HEES, R. (2011)** - *Self-healing of lime based mortars: microscopy observations on case studies*. Heron, volume 56, nº 1/2, págs. 75-91.

**MAGALHÃES, A. (2002)** - *Patologia de rebocos antigos*. Caderno Edifícios nº 2 – Revestimento de paredes de edifícios antigos, Lisboa, LNEC.

**MALINOWSKI, R.; GARFINKEL, Y. (1991)** - *Prehistory of Concrete*. Concrete International, volume 13, págs. 62-68.

**MARAVELAKI-KALAITZAKI, P.; BAKOLAS, A.; KARATASIOS, I.; KILIKOGLU, V (2005)** – *Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete*. Cement and Concrete Research, volume 35, nº8, págs. 1577-1586.

**MARGALHA, M. (2010)** - *Ligantes aéreos minerais. Processos de extinção e o fator tempo na sua qualidade*. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil. Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa.

**MASCOLO, G.; MASCOLO, M.; VITALE, A.; MARINO, O. (2010)** – *Microstructure evolution of lime putty upon aging*. Journal of Crystal Growth, volume 312, nº16-17, págs. 2363-2368.

**MASSAZZA, F. (1974)** - *Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements*. In Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cements, Moscovo, volume 10.

**MASSAZZA, F. (1998)** - *Pozzolana and Pozzolanic cements*. In Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4<sup>a</sup> edição, publicações Arnold, Londres, págs. 471-631.

**MASSAZZA, F. (2002)** - *Properties and applications of natural pozzolanas*. In Structures and Performance of Cements, Spon Press, Nova Iorque, págs. 326-352.

**MASSENA, R. (2011)** – *Avaliação da evolução das características de argamassas de cal aérea com diferentes teores de metacaulino em exposição natural*. Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

**MELO, K; CARNEIRO, A. (2010)** - *Effect of metakaolin's finesses and content in self-consolidating concrete*. Construction and Building Materials, volume 24, págs. 1529-1535.

**MIELLENZ, R.; WITTE, L.; GLANTZ, O. (1950)** - *Effect of calcinations on natural pozzolanas*. In Symposium on Use of Pozzolanic Materials in Mortars and Concretes, STP nº99, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, págs. 43-92.

**MOROPOULOU, A.; CAKMAK, A.; BISCONTIN, G.; BAKOLAS, A.; ZENDRI, E. (2002)** - *Advanced Byzantine cement based composites resisting earthquake stresses: the crushed brick/lime mortars of Justinian's Hagia Sophia*. Construction and Building Materials, volume 16, págs. 543-552.

**PACHECO-TORGAL, F.; FARIA, J.; JALALI, S. (2012)** - *Some considerations about the use of lime-cement mortars for building conservation purposes in Portugal: A reprehensible option or a lesser evil?* Construction and Building Materials, volume 30, págs. 488-494.

**PAPAYIANNI, I.; STEFANIDOU, M. (2006)** – *Strength-porosity relationships in lime-pozzolan mortars*. Construction and Building Materials, volume 20, nº 9, págs. 700-705.

**PASCOAL, P. (2012)** – *Estudo de Produtos para Conservação de Revestimentos Antigos: Consolidação e Reintegração Cromática*. Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

**RATO, V. (2006)** - *Influência da microestrutura morfológica no comportamento de argamassas*. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Lisboa, FCT-UNL.

**REIS, M. (1994)** – *Análise por difracção de raios X*. Técnicas de caracterização química e físico-química de materiais, LNEC, Lisboa, págs. 1.1-1.47.

**RICHARDSON, M. (1988)** – *Carbonation of reinforced concrete: its causes and management*. Citis editions, Cornell University, Ithaka, New York, USA.

- ILEM TC 25-PEM (1980)** – *Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods. Test nº II.5 – Evaporation curve*. Materials & Structures, Paris, volume 13, nº 75, págs. 205-207.
- RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; CAZALLA, O.; ELERT, K.; SEBASTIAN, E. (2002)** - *Liesegang pattern development in carbonating traditional lime mortars*. In Proceedings of the Royal Society of London, Ata A458, págs. 2261-2273.
- RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; HANSEN, E.; GINELL, W. (1998)** - *Calcium hydroxide crystal evolution upon ageing of lime putty*. Journal of American Ceramic Society 81, págs. 3032-3034.
- RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; RUIZ-AGUDO, E.; LUQUE, A.; RODRIGUEZ-NAVARRO, A.; ORTEGA-HUERTAS, M. (2009)** – *Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals*. American Mineralogist, volume 94, nº 4, págs. 578-593.
- ROQUES, H.; GIROU, A. (1974)** – *Kinetics of the formation conditions of carbonate tartars*. Water Research, volume 8, nº 11, págs. 907-920.
- RUIZ-AGUDO, E.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C. (2008)** - *Rheology and microstructure of lime putty: Implications in the design of mortars for conservation purposes*. Em atas do IX congresso internacional de reabilitação do património arquitetónico e edificado, Sevilha, págs. 153-158.
- RUIZ-AGUDO, E.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C. (2010)** - *Microstructure and Rheology of Lime Putty*. Langmuir: the ACS jornal of surfaces and colloids, volume 26, nº 6, págs. 3868-3877.
- SAETTA, A.; SCHREFLER, A.; VITALIANI, R. (1995)** – *2-D model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials*. Cement and Concrete Research, volume 25, nº 8, págs. 1703-1712.
- SAID-MANSOUR, M.; KADRI, E.; KENAI, S.; GHRICI, M.; BENNACEUR, R. (2011)** - *Influence of calcined kaolin on mortar properties*. Construction and Building Materials, volume 25, nº 5, págs. 2275-2282.
- SALTA, M. (1994)** – *Microscopia eletrónica de varrimento*. Técnicas de caracterização química e físico-química de materiais, LNEC, Lisboa, págs. 11.1-11.18.
- SANTOS-SILVA, A. (1994)** – *Análises Térmicas (TG e ATD)*. Técnicas de caracterização química e físico-química de materiais, LNEC, Lisboa, págs. 5.1-5.61.
- SANTOS-SILVA, A. (2005)** – *Degradação do betão por reações álcalis-sílica. Utilização de cinzas volantes e metacaulino para a sua prevenção*. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Guimarães, Universidade do Minho.
- SANTOS-SILVA, A. (2009)** – *Durabilidade do betão. Mitigação das reações expansivas internas*. Construção Magazine, volume 31, págs. 16-20.
- SBORDONI-MORA, L. (1981)** - *Les matériaux des enduits traditionnels*. Em atas do simpósio de argamassas ICCROM. Cements and grouts used in the conservation of historic buildings, Roma, págs. 375-385.
- SEPULCRE-AGUILAR, A.; HERNÁNDEZ-OLIVARES, F. (2010)** - *Assessment of phase formation in lime-based mortars with added metakaolin, Portland cement and sepiolite, for grouting of historic masonry*. Cement and Concrete Research, volume 40, págs. 66-76.
- SOUSA-COUTINHO, A. (1958)** – *Pozolanas, betões com pozolanas e cimentos pozolânicos*. Memória 136, Lisboa, LNEC.

**SOUSA-COUTINHO, A. (2012)** - *Fabrico e propriedades do betão – Volume I*, 5ª edição (reprodução integral da 2ª edição, 1988), Lisboa, LNEC.

**STEFANIDOU, M. (2010)** – *Methods for porosity measurement in lime-based mortars*. Construction and Building Materials, volume 24, págs. 2572-2578.

**STEFANIDOU, M.; PAPAYIANNI, I. (2005)** - *The role of aggregates on the structure and properties of lime mortars*. Cement and Concrete Composites, volume 27, págs. 914-919.

**TAYLOR, H. (1990)** - *The Chemistry of Cements*, Academic Press, Londres.

**TEUTONICO, J.; MCCAIG, I.; BURNS, C.; ASHURST, J. (1993)** - *The Smeaton Project: Factors Affecting the Properties of Lime-Based Mortars*. Association for Preservation Technology International (APT) Bulletin, volume 25, nº. 3/4 , págs. 32-49.

**THOMSON, M.; LINDQVIST, J.; ELSÉN, J.; GROOT, C. (2005)** – *Porosity of mortars*. In: Final Report of RILEM TC 167-COM, Characterization of Old Mortars with Respect to their Repair, págs. 39-56.

**VEIGA, R.; AGUIAR, J.; SANTOS-SILVA, A.; CARVALHO, F. (2004)** – *Conservação e renovação de revestimentos de paredes de edifícios antigos*, caderno de edifícios, volume 9, LNEC, Lisboa.

**VEIGA, R. (2007)** – *Comportamento de rebocos para edifícios antigos: Exigências gerais e requisitos específicos para edifícios antigos*. In Sais solúveis em argamassas de edifícios antigos, coleção: Cursos e Seminários, LNEC, Lisboa, págs. 21-34.

**VEIGA, R.; VELOSA, A.; MAGALHÃES, A. (2009)** - *Experimental applications of mortars with pozzolanic additions: Characterization and performance evaluation*. Construction and Building Materials, volume 23, págs. 318-327.

**VELOSA, A. (2006)** – *Argamassas de cal com pozolanas para revestimento de paredes antigas*. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil.

## **ANEXOS**

## Anexo I – Fichas técnicas



# Secil NATURAL LIME NHL 3,5

NHL 3,5 - NATURAL HYDRAULIC LIME

## 1. DESCRIPTION

Secil NATURAL LIME NHL 3,5 is a hydraulic binder composed in its majority by calcium silicates and aluminates, and calcium hydroxide. It is obtained by the burning of marlstone, followed by grinding.

Secil NATURAL LIME NHL 3,5 is classified as NHL 3,5 according to the NPEN 459-1:2010.

Secil NATURAL LIME NHL 3,5 is a unique binder. In addition to featuring hydraulic properties, it also suffers a setting process by carbonation.

## 2. FIELD OF APPLICATION

In the production of mortars, as the only binder or mixed with other hydraulic or non-hydraulic binders, giving them workability and flexibility, significantly reducing retraction in hydraulic mortars (for ex. masonry, rendering and finishing mortars).

In the production of rehabilitation mortars, as only binder, for the execution of internal and external renders, over ancient substrates.

## 3. PRODUCT CHARACTERISTICS

Physical Characteristics	Value	Standard
Color	Beige	-
Specific Mass (kg/dm <sup>3</sup> )	0,65 ± 0,05	EN 459-1
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2,7	-
Fineness (%)	90 µm ≤ 15,0 200 µm ≤ 2,0	EN 459-1
Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	9000	-
Expandability - alternative method (mm)	≤ 20	EN 459-1
Free Water (%)	≤ 2,0	EN 459-1
Air content (%)	≤ 5	EN 459-1
Penetration (mm)	<10 e >50	EN 459-1
Setting time (h)	initial final	> 1,0 ≤ 30,0

Mechanical Characteristics	Value	Standard
Mechanical compressive strength 28 dias (MPa)	≥ 3,5 e ≤ 10	EN 459-1

Chemical Characteristics	Value	Standard
Sulphates (SO <sub>3</sub> ) (%)	≤ 2,0	EN 459-1
Free Lime Ca(OH) (%)	≥ 25,0	EN 459-1

## 4. PRODUCTION OF MORTARS

The dosage of Secil NATURAL LIME NHL 3,5 in a mortar must be adequate for the intended final use. In rendering and bedding mortars Secil NATURAL LIME NHL 3,5, has an important role as only binder or mixed with others.

Previously mix the Secil NATURAL LIME NHL 3,5 with the aggregate and afterwards add water in the necessary amount in order to obtain a good workability. As an indicative value, please use a water/binder ratio of 0,6 expressed by volume.

### Secil Argamassas

Secil Martingança, S.A.  
Customer Support: Apartado 2 | 2406 – 909 – Maceira – LRA – Portugal  
Tel: +351 244 770 220 | Fax: +351 244 777 997 | E-mail: comercial@secilmartinganca.pt



www.secilmartinganca.pt

# Secil NATURAL LIME NHL 3,5

NHL 3,5 - NATURAL HYDRAULIC LIME



Stone Quarry



Lime Kilns



Burnt limestone

## Complementary Advice

- ▶ Excess of water in the mixture is prejudicial to the physical properties of the render;
- ▶ Always use the minimum amount of water necessary to ensure a good workability;
- ▶ The mixing water must be free of any impurities (clay, organic material), whenever possible, tap water must be used;
- ▶ Once the mortar ratio is determined, keep the dosage and mixing times constant.

## Restrictions

Do not apply mortars to temperatures below 5°C and over 30°C, avoiding application in strong winds or high solar exposure.

Do not use softened mortars or that have initiated their setting time.

Avoid rapid drying of the mortars, spraying the substrate 1 or 2 hours before application, and spraying again as soon as the mortars show sufficient resistance. Repeat this procedure 1, 2 and 7 days after.

## 5. HYGIENE AND SAFETY

(DOES NOT DISMISS CONSULTATION OF THE PRODUCT SAFETY FILE)

- ▶ May cause skin irritation;
- ▶ May cause severe eye damage;
- ▶ May cause respiratory irritation;
- ▶ Keep away from children ;
- ▶ Use protective gloves/ garments /eye protection / facial protection;
- ▶ If in contact with eyes: wash carefully with water for several minutes. Seek immediate medical advice;
- ▶ If in contact with skin: wash thoroughly with water and soap;
- ▶ Do not breathe dust / vapours;
- ▶ Remove patient to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing;
- ▶ Dispose of content / packaging according to legislation in force.

## 6. PACKAGING AND VALIDITY

### Packaging

- ▶ 25 kg bags on plastified pallets
- ▶ In bulk, for use in silo systems

### Validity

Secil Natural Hydraulic Lime must be transported, handled and stored in its original packaging (should only be opened for immediate use), away from humidity and exposure to heat.

In these conditions are respected, it can be stored for a 12 month limit.

*Once the application conditions of our products are beyond our reach, we will not be held responsible for its incorrect usage. It is the client's duty to verify the suitability of the product for the predicted use. In any case, our responsibility is limited to the value of goods supplied. The information shown on this file may be changed without previous notice. In case of doubt, and if you should need any additional information, please contact our technical services.*

Draft Version October 2011  
TC.E.085.0

## Secil Argamassas

Secil Martinsganga, S.A.  
Customer Support: Apartado 2 | 2406 - 909 - Maceira - LRA - Portugal  
Tel: +351 244 770 220 | Fax: +351 244 777 997 | E-mail: comercial@sedilmartinsganga.pt



www.secilmartinsganga.pt

# Secil NATURAL LIME NHL 3,5

NHL 3,5 - NATURAL HYDRAULIC LIME



DESIGNATION: Secil NATURAL LIME NHL 3,5

REFERENCE STANDARD: EN 459-1:2010

**PREDICTED USE:** Preparation of binder for mortars, production of other construction products and civil engineering uses.

Produced by Secil Maringança, S.A., whose Quality Management System is certified by APCER with the nº 2003/CEP.2132

## Secil Argamassas

Secil Maringança, S.A.  
Apoio ao Cliente: Apartado 2 | 2406 - 909 - Macela - LRA - Portugal  
Tel: +351 244 770 220 | Fax: +351 244 777 997 | E-mail: comercial@secilmaringanca.pt



[www.secilmaringanca.pt](http://www.secilmaringanca.pt)





Granulometria:	
Retido a 125 microns	$\leq 0\%$
Teor em Água livre	$\leq 1\%$
Estabilidade (expansão)	$\leq 0,2\%$
Teor em $\text{Ca(OH)}_2$	$\geq 93\%$
Teor em $\text{MgO}$	$\leq 3\%$
Densidade aparente na ordem de 0,5.	

# Lusical H100

## DESCRIÇÃO

A **Lusical H100** é uma cal de construção utilizada como ligante, individual ou incorporada nas misturas formuladas. É aplicada principalmente nos rebocos, e numa forma geral na construção civil.

## CARACTERÍSTICAS FÍSICAS e QUÍMICAS

Determinadas pelos métodos Laboratório Grupo em conformidade com os modos operatórios normalizados

Nos produtos formulados,

- a granulometria da **Lusical H100** otimiza a eficácia do produto acabado.
- sua brancura garante uma qualidade constante dos rebocos.
- seu forte teor em hidróxido de cálcio dá ao reboco a trabalhabilidade e sua permeabilidade ao ar

## DOSAGEM e APLICAÇÃO

A **Lusical H100** é entregue sob a forma pulverulenta. Sua dosagem é feita a partir do silo de armazenamento.

Ela é extraída do silo com a ajuda de equipamentos de descolmatação como fundos vibrantes, canhões de ar, ou desagregadores rotativos.

O produto é transportado por parafusos sem fim.

Os materiais de dosagem devem ter em conta as características físicas do produto - densidade, fluidez - respondendo às exigências de precisão requeridas.

## CONDICIONAMENTO

Entregue em saco, big-bag e em sistema, a **Lusical H100** é armazenada em silos estanques.

## DADOS de SEGURANÇA

Ficha de segurança: Hidróxido de Cálcio.

O produtor garante que todas as diligências são efectuadas para o respeito dos critérios definidos. No entanto, trata-se de produtos naturais que podem apresentar ligeiras variações nas características físico-químicas sem incidência notável sobre a qualidade do produto

**LUSICAL**

F.P. 351 - CH 01 B - 06 / 2010



01- 06-2010

Valverde—2025-201 Alcanede - Portugal  
Telefone (+351)243 409 040: - Fax (+351) 243 400 474—E-mail: Info.lusical@lhoist.com

# ARGICAL-M 1200S



## PRODUCT SPECIFICATION

### Caractéristiques produit

ARGICAL-M 1200S is an artificial pozzolana (metakaolin). It is obtained by micronising and calcining a kaolinitic clay from the Charentes basin.

ARGICAL-M 1200S is a dehydroxylated aluminium silicate. Its general formula is  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . It is an amorphous non-crystallised material, constituted of lamellar particles.

ARGICAL-M 1200S est une pouzzolane artificielle (métakaolin), obtenue par broyage et calcination d'une argile kaolinique du bassin des Charentes.

ARGICAL-M 1200S est un silicate d'alumine déshydroxylé, de composition générale  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . C'est un matériau amorphe, non cristallisé, dont les particules présentent une forme lamellaire.

The technical details contained in this data sheet are given in all good faith for indicative purpose only, and do not constitute a guarantee by AGS Minéraux.

Sales are in accordance with our "Conditions of Sale", copies of which will be supplied on request.

Les informations contenues dans ce document sont données à titre purement indicatif. Les valeurs indiquées n'imposent pas obligation pour le fournisseur. Elles ne constituent en aucun cas une garantie sur le produit et sur ses spécifications.

Seule la fiche de Spécification Contractuelle dans le cadre de nos Conditions Générales de Ventes engage notre société auprès des clients.

## PRODUCT USE

Additive for concretes, mortars and coatings, made from Portland cement or lime

Domaine d'utilisation

Additif pour bétons, mortiers, revêtements à base de ciment Portland ou de chaux

## CHEMICAL ANALYSIS

### Analyse chimique

SiO <sub>2</sub>	55 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39 %
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	1,0 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8 %
TiO <sub>2</sub>	1,5 %
CaO + MgO	0,6 %
	1 %

## LOSS ON IGNITION

Perte au feu

## TYPICAL PHYSICAL CHARACTERISTICS

Caractéristiques physiques moyennes

pH

Pozzolanic index (Chapelle test) / Indice pouzzolanique

Brightness photovolt blue filter / Blanchéur photovolt filtre bleu

Specific area (BET) / Surface spécifique (BET)

Water demand (Marsh cone) / Demande en eau (Cône de Marsh)

Specific gravity / Masse spécifique

Bulk density / Densité apparente

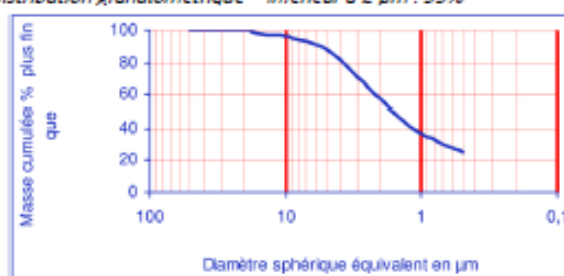
Loose / Non tassé

Tamped / Tassé

6
1400 mg Ca(OH) <sub>2</sub> /g
74 %
19 m <sup>2</sup> /g
1650 g/kg
2,2 g/cm <sup>3</sup>
250 kg/m <sup>3</sup>
400 kg/m <sup>3</sup>

## SIEVE ANALYSIS

Distribution granulométrique – Inférieur à 2 µm : 55%



rec

5 46 04 17 11

Fax : +33 (0)5 46 04 21 05

www.ags-mineraux.com

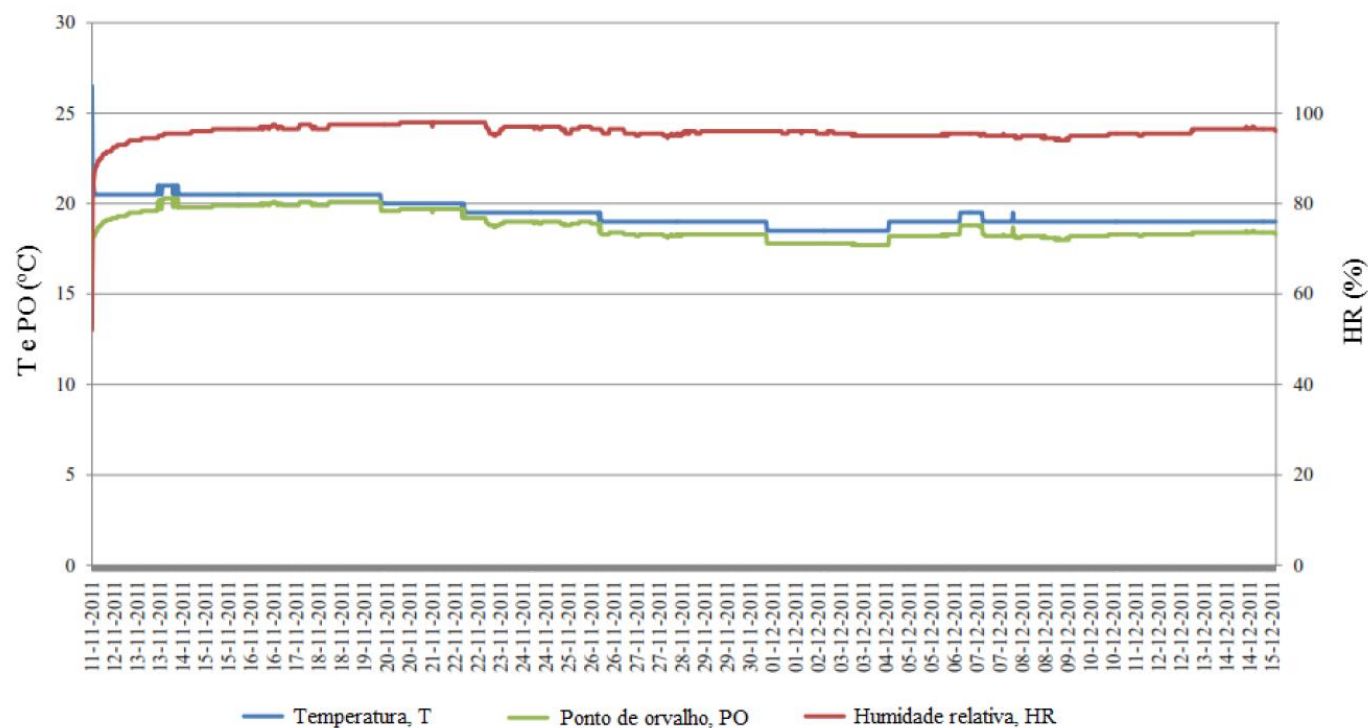
commercial@ags-mineraux.com

Revision 4 – 2008/07/24



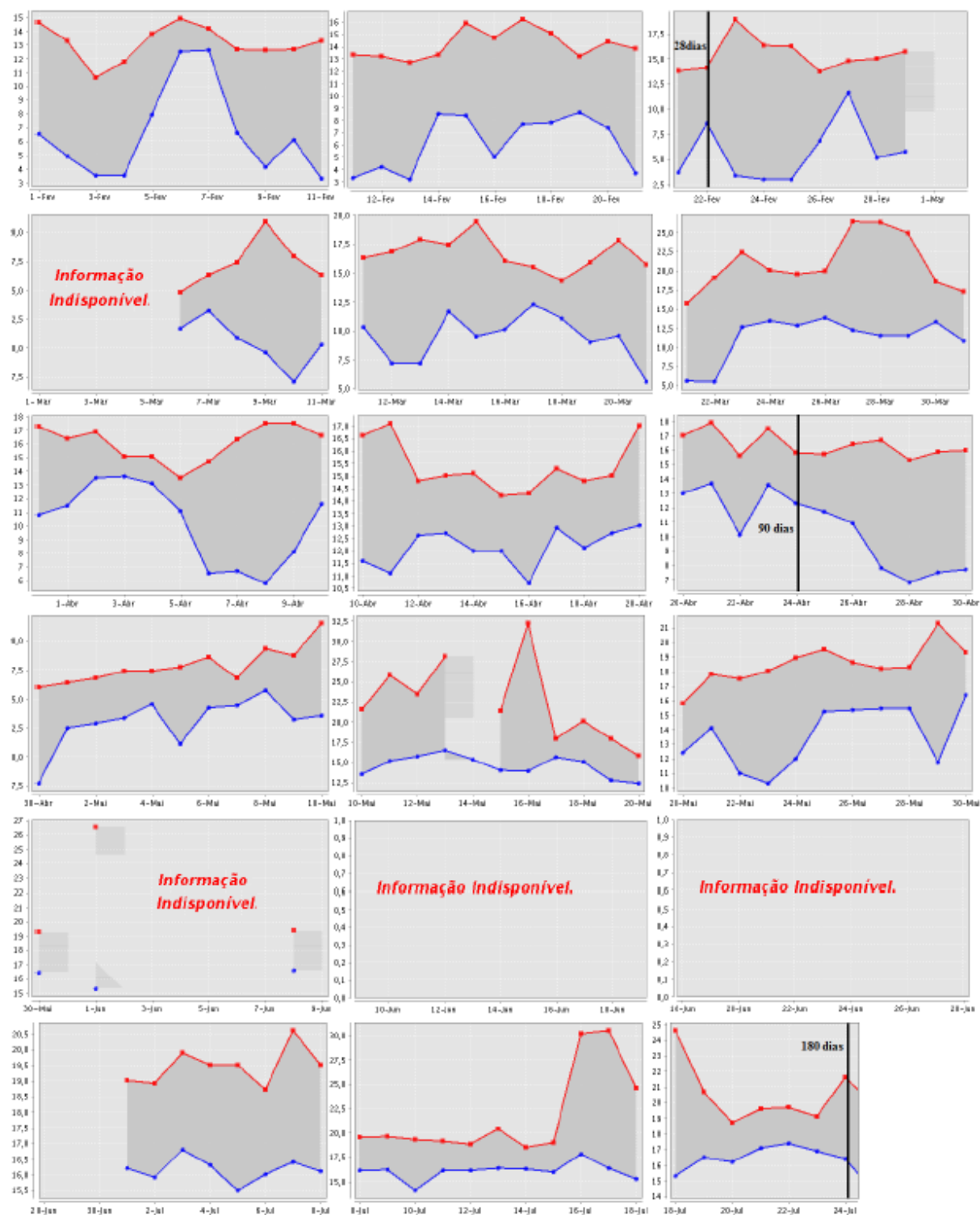
## Anexo II – Dados climáticos [GRILO, 2013]

Devido a uma avaria no aparelho que registava as condições de T e HR na câmara da cura húmida não existem medições no período em que decorreu a cura dos provetes (1 de fevereiro a 23 de julho de 2012). Apesar do gráfico apresentado não ser referente à data em que ocorreu a cura destes serve apenas para mostrar os valores que se podem considerar como correntes na câmara húmida.

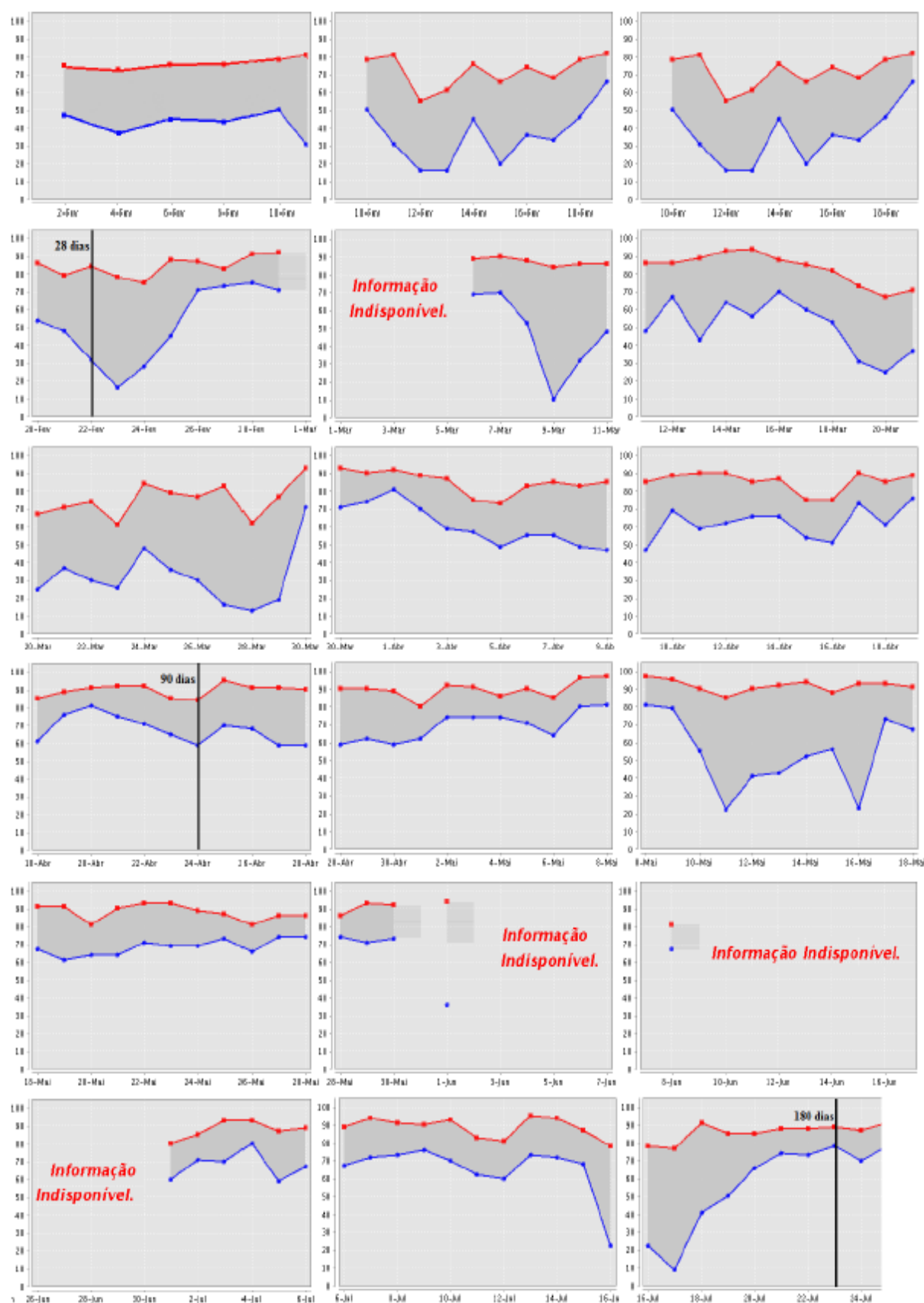


Informações obtidas do site do Instituto Português do Mar e da Atmosfera, acedido ao longo dos 180 dias. Retirado de: [www.ipma.pt/ptotempo/obs.superficie.grafica/obsDiariosHistorico.jsp](http://www.ipma.pt/ptotempo/obs.superficie.grafica/obsDiariosHistorico.jsp)

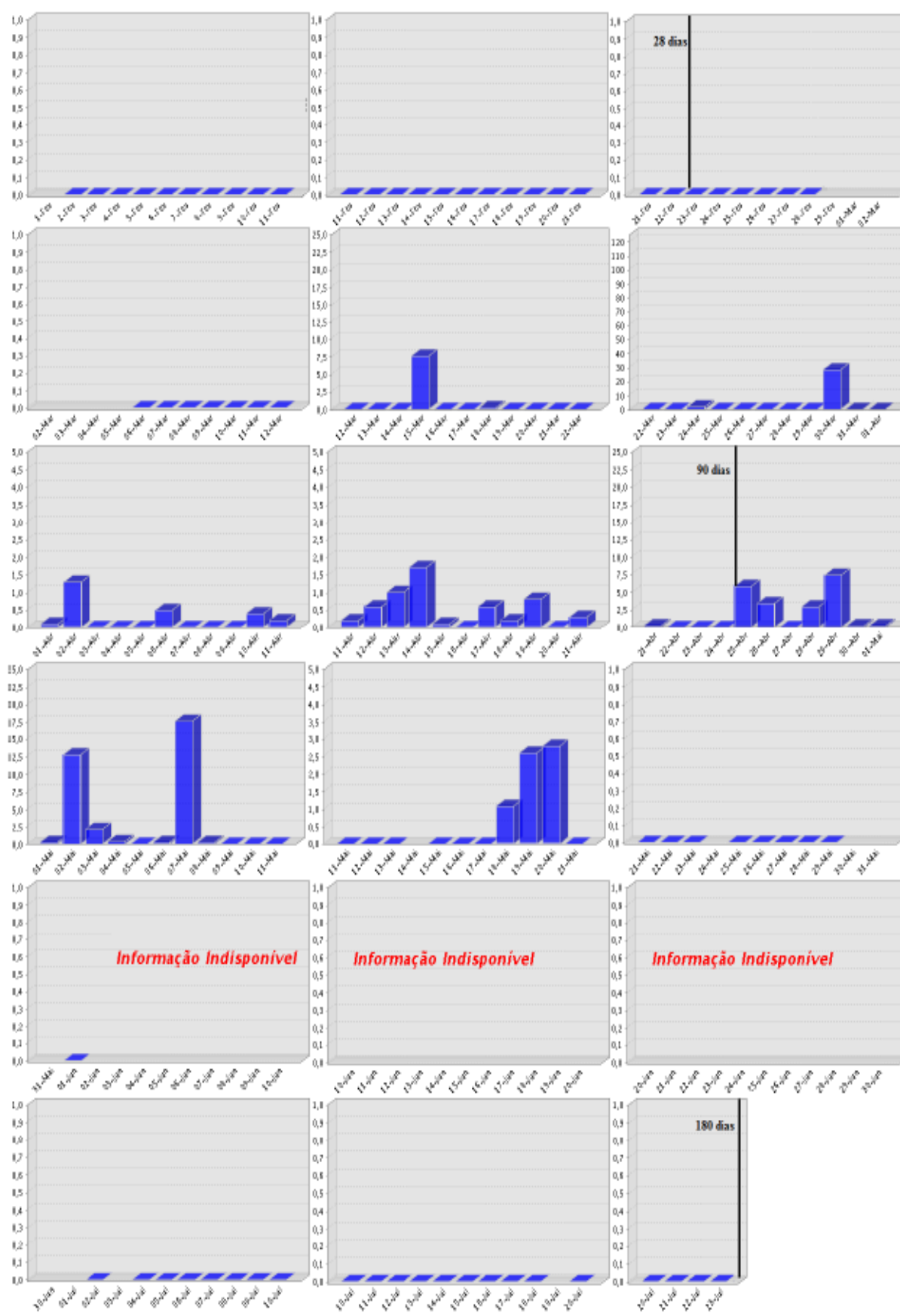
## Temperatura



## Humidade Relativa



## Precipitação



## Anexo III – Resultados numéricos dos ensaios realizados

### Quadro III.1 – Valores médios e desvios padrão de $E_{din}$ em MPa

[adaptado de BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013; GRILO, 2013; MERGULHÃO, a publicar em 2014]

Argamassa	Cura	Traço Ponderal	% Mk incorporado	28 dias		90 dias		180 dias	
				E <sub>din</sub>	DP	E <sub>din</sub>	DP	E <sub>din</sub>	DP
Cal Hidráulica	Marítima	1:5	0% Mk	4142	127	6469	217	6746	227
			10% Mk	5457	172	5514	399	4788	110
			20% Mk	8904	219	7271	615	5875	963
	Húmida		0% Mk	5181	467	6982	181	7243	198
			10% Mk	9185	251	9425	965	8285	306
			20% Mk	12786	1444	11861	890	8828	1211
	Standard		0% Mk	4094	82	4447	190	4694	170
			10% Mk	4951	743	4256	320	4559	762
			20% Mk	7746	246	8382	705	6959	521
Cal Aérea	Húmida	1:4	0% Mk	1728	138	2884	150	3650	110
			30% Mk	10394	90	8089	242	6631	104
			50% Mk	11747	308	10193	532	4662	592
		1:8	0% Mk	1969	125	3007	490	3290	219
			30% Mk	6104	22	6370	357	3605	626
			50% Mk	9383	265	8244	1597	4900	243
		1:12	0% Mk	729	189	3191	109	-	-
			30% Mk	4245	95	1629	100	1360	87
			50% Mk	6690	1022	3427	314	2714	75
	Standard	1:8	0% Mk	2845	142	3443	103	-	-
			30% Mk	5374	109	6118	415	-	-
			50% Mk	5507	62	2455	262	-	-
		1:12	0% Mk	3649	187	4050	62	-	-
			30% Mk	1970	357	2406	354	-	-
			50% Mk	3997	1112	6291	121	-	-
	Marítima	1:8	0% Mk	3272	186	3969	53	-	-
			30% Mk	1624	72	1089	141	-	-
			50% Mk	3049	67	3991	14	-	-
		1:12	0% Mk	3488	302	4412	35	-	-
			30% Mk	2047	128	1699	101	-	-
			50% Mk	3616	120	1344	78	-	-



**Quadro III.2 – Valores médios e desvios padrão de  $R_t$  em MPa**

[adaptado de BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013; GRILO, 2013; MERGULHÃO, a publicar em 2014]

Argamassa	Cura	Traço Ponderal	% Mk incorporado	28 dias		90 dias		180 dias	
				R <sub>t</sub>	DP	R <sub>t</sub>	DP	R <sub>t</sub>	DP
Cal Hidráulica	Marítima	1:5	0% Mk	0,50	0,02	1,06	0,01	1,14	0,03
			10% Mk	0,88	0,03	0,84	0,12	0,88	0,05
			20% Mk	1,14	0,02	1,13	0,10	0,88	0,07
	Húmida		0% Mk	0,87	0,05	1,19	0,05	1,27	0,16
			10% Mk	0,75	0,09	1,30	0,14	1,38	0,03
			20% Mk	1,39	0,16	1,49	0,14	1,33	0,10
	Standard		0% Mk	0,52	0,04	0,53	0,04	0,58	0,04
			10% Mk	0,84	0,13	0,71	0,10	0,64	0,11
			20% Mk	1,11	0,06	0,85	0,07	1,13	0,04
Cal Aérea	Húmida	1:4	0% Mk	0,30	0,06	0,44	0,04	0,58	0,08
			30% Mk	2,07	0,24	1,33	0,19	1,58	0,09
			50% Mk	1,78	0,35	2,62	0,09	1,07	0,05
		1:8	0% Mk	0,18	0,01	0,36	0,03	0,30	0,04
			30% Mk	0,67	0,09	0,65	0,04	0,48	0,01
			50% Mk	1,13	0,08	1,12	0,49	1,24	0,08
		1:12	0% Mk	0,08	0,01	0,24	0,09	0,25	0,02
			30% Mk	0,59	0,03	0,16	0,02	0,17	0,03
			50% Mk	1,09	0,02	0,58	0,08	0,48	0,05
	Standard	1:8	0% Mk	0,32		0,43		0,36	
			30% Mk	0,23		0,18		0,27	
			50% Mk	0,57		0,21		0,39	
		1:12	0% Mk	0,36		0,45		0,44	
			30% Mk	0,05		0,05		0,05	
			50% Mk	0,12		0,22		0,32	
	Marítima	1:8	0% Mk	0,32		0,36		0,43	
			30% Mk	0,31		0,28		0,15	
			50% Mk	0,41		0,42		0,36	
		1:12	0% Mk	0,28		0,43		0,45	
			30% Mk	0,06		0,06		0,00	
			50% Mk	0,19		0,10		0,21	



**Quadro III.3 – Valores médios e desvios padrão de  $R_c$  em MPa**

[adaptado de BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013; GRILO, 2013; MERGULHÃO, a publicar em 2014]

Argamassa	Cura	Traço Ponderal	% Mk incorporado	28 dias		90 dias		180 dias	
				R <sub>c</sub>	DP	R <sub>c</sub>	DP	R <sub>c</sub>	DP
Cal Hidráulica	Marítima	1:5	0% Mk	1,19	0,14	2,54	0,16	2,54	0,37
			10% Mk	3,16	0,03	4,73	0,62	4,02	0,71
			20% Mk	6,54	0,31	5,88	1,34	5,10	1,25
	Húmida		0% Mk	1,51	0,16	2,36	0,40	2,50	0,12
			10% Mk	3,75	0,32	4,02	0,90	3,62	0,32
			20% Mk	7,10	0,68	7,64	0,64	5,09	0,41
	Standard		0% Mk	1,01	0,02	1,22	0,12	1,10	0,13
			10% Mk	4,07	0,61	4,42	0,21	3,76	1,29
			20% Mk	6,93	0,13	6,52	0,44	4,53	1,52
Cal Aérea	Húmida	1:4	0% Mk	0,45	0,03	0,45	0,39	1,00	0,05
			30% Mk	6,88	0,93	5,55	3,68	6,09	0,18
			50% Mk	13,47	1,70	15,28	0,25	6,27	0,07
		1:8	0% Mk	0,30	0,02	0,62	0,03	0,48	0,05
			30% Mk	2,99	0,10	3,61	0,27	1,41	0,13
			50% Mk	6,33	0,30	7,03	0,63	3,13	0,10
		1:12	0% Mk	0,13	0,05	0,41	0,05	0,37	0,02
			30% Mk	1,16	0,01	0,81	0,05	0,53	0,04
			50% Mk	2,82	0,31	1,89	0,59	1,52	0,12
	Standard	1:8	0% Mk	0,45		0,79		0,71	
			30% Mk	1,76		1,13		1,87	
			50% Mk	2,90		1,24		1,50	
		1:12	0% Mk	0,59		0,70		0,68	
			30% Mk	0,40		0,32		0,42	
			50% Mk	0,75		0,93		1,10	
	Marítima	1:8	0% Mk	0,53		0,64		0,89	
			30% Mk	1,83		1,94		0,88	
			50% Mk	2,52		2,01		1,75	
		1:12	0% Mk	0,41		0,65		0,91	
			30% Mk	0,48		0,45		0,13	
			50% Mk	0,72		0,49		0,74	

**Quadro III.4 – Valores médios e desvios padrão de CC em  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5})$** 

[adaptado de BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013; GRILO, 2013]

Argamassa	Cura	Traço Ponderal	% Mk incorporado	28 dias		90 dias		180 dias	
				CC	DP	CC	DP	CC	DP
Cal Hidráulica	Marítima	1:5	0% Mk	3,5	0,1	2,8	0,1	3,1	0,3
			10% Mk	2,4	0,2	2,2	0,1	2,3	0,2
			20% Mk	1,6	0,1	1,7	0,1	2,0	0,2
	Húmida		0% Mk	2,9	0,4	2,6	0,1	2,7	0,2
			10% Mk	2,1	0,0	2,6	0,1	2,3	0,1
			20% Mk	1,5	0,0	1,2	0,2	2,1	0,3
	Standard		0% Mk	3,6	0,2	3,6	0,2	3,6	0,1
			10% Mk	2,2	0,1	2,3	0,2	2,4	0,4
			20% Mk	1,7	0,2	1,6	0,2	1,9	0,0
Cal Aérea	Húmida	1:4	0% Mk	1,5	0,1	1,8	0,2	3,1	0,2
			30% Mk	0,7	0,0	0,9	0,0	1,6	0,1
			50% Mk	0,4	0,0	0,7	0,1	1,7	0,1
		1:8	0% Mk	1,4	0,2	1,0	0,2	3,6	0,8
			30% Mk	0,9	0,0	0,9	0,1	3,0	0,1
			50% Mk	0,5	0,0	0,8	0,2	1,8	0,1
		1:12	0% Mk	0,8	0,1	1,1	0,0	3,5	0,1
			30% Mk	1,2	0,1	1,6	0,1	2,6	0,2
			50% Mk	1,1	0,1	1,2	0,1	1,9	0,1

**Quadro III.5 – Valores médios e desvios padrão de VA em kg/m<sup>2</sup>**

[adaptado de BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013; GRILO, 2013]

Argamassa	Cura	Traço Ponderal	% Mk incorporado	28 dias		90 dias		180 dias	
				VA	DP	VA	DP	VA	DP
Cal Hidráulica	Marítima	1:5	0	21,9	0,5	19,7	0,7	19,4	1,4
			0	23,9	2,9	19,6	0,9	20,6	0,7
			0	22,7	0,9	19,7	1,3	20,7	0,6
	Húmida		0	21,9	1,6	20,2	1,5	19,7	2,1
			0	22,5	1,7	20,2	1,5	22,9	1,5
			0	23,1	0,6	16,9	0,4	20,8	0,5
	Standard		0	21,4	1,1	20,1	1,5	19,7	0,6
			0	21,8	1,9	21,0	1,3	21,1	2,2
			0	22,7	0,8	20,8	1,1	21,9	1,6
Cal Aérea	Húmida	1:4	0	21,1	0,4	23,0	0,9	21,8	0,6
			0	27,0	2,1	28,8	0,8	27,4	1,2
			0	24,8	0,4	26,7	0,3	24,8	3,0
		1:8	0	17,3	0,2	18,6	0,9	18,5	2,4
			0	26,1	1,1	24,8	0,5	25,7	2,2
			0	24,2	0,5	22,9	1,3	26,8	3,7
		1:12	0	15,8	0,4	17,8	0,5	18,0	0,9
			0	23,1	2,1	26,8	1,0	24,7	0,9
			0	24,8	1,9	26,5	0,7	24,4	1,0

**Quadro III.6 – Valores médios e desvios padrão de TS em kg/m<sup>2</sup>.h**

[adaptado de BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013; GRILO, 2013]

Argamassa	Cura	Traço Ponderal	% Mk incorporado	28 dias		90 dias		180 dias	
				TS	DP	TS	DP	TS	DP
Cal Hidráulica	Marítima	1:5	0% Mk	0,13	0,01	0,10	0,01	0,10	0,02
			10% Mk	0,14	0,02	0,10	0,00	0,09	0,00
			20% Mk	0,12	0,00	0,09	0,02	0,10	0,01
	Húmida		0% Mk	0,12	0,00	0,11	0,01	0,11	0,01
			10% Mk	0,12	0,01	0,09	0,02	0,11	0,02
			20% Mk	0,10	0,01	0,11	0,01	0,10	0,01
	Standard		0% Mk	0,13	0,01	0,09	0,01	0,09	0,02
			10% Mk	0,14	0,00	0,10	0,03	0,10	0,01
			20% Mk	0,12	0,00	0,10	0,00	0,10	0,01
Cal Aérea	Húmida	1:4	0% Mk	0,41	0,03	0,15	0,01	0,09	0,00
			30% Mk	0,46	0,04	0,17	0,02	0,13	0,02
			50% Mk	0,32	0,02	0,16	0,03	0,13	0,02
		1:8	0% Mk	0,29	0,01	0,13	0,01	0,11	0,01
			30% Mk	0,24	0,02	0,12	0,02	0,11	0,01
			50% Mk	0,30	0,02	0,13	0,02	0,11	0,01
		1:12	0% Mk	0,44	0,04	0,16	0,01	-	-
			30% Mk	0,46	0,02	0,16	0,02	0,10	0,00
			50% Mk	0,45	0,04	0,14	0,01	0,13	0,02

**Quadro III.7 – Valores médios e desvios padrão de IS**

[adaptado de BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013; GRILO, 2013]

Argamassa	Cura	Traço Ponderal	% Mk incorporado	28 dias		90 dias		180 dias	
				IS	DP	IS	DP	IS	DP
Cal Hidráulica	Marítima	1:5	0% Mk	0,35	0,02	0,32	0,01	0,29	0,02
			10% Mk	0,40	0,02	0,35	0,01	0,42	0,01
			20% Mk	0,49	0,02	0,43	0,01	0,43	0,02
	Húmida		0% Mk	0,35	0,03	0,36	0,02	0,34	0,02
			10% Mk	0,45	0,01	0,42	0,01	0,41	0,03
			20% Mk	0,55	0,02	0,40	0,04	0,40	0,01
	Standard		0% Mk	0,34	0,02	0,32	0,02	0,32	0,07
			10% Mk	0,38	0,04	0,37	0,01	0,37	0,00
			20% Mk	0,47	0,01	0,42	0,02	0,41	0,03
Cal Aérea	Húmida	1:4	0% Mk	0,33	0,02	0,40	0,02	0,23	0,01
			30% Mk	0,42	0,02	0,50	0,03	0,33	0,02
			50% Mk	0,35	0,02	0,47	0,02	0,29	0,02
		1:8	0% Mk	0,29	0,02	0,22	0,00	0,14	0,03
			30% Mk	0,30	0,01	0,30	0,01	0,20	0,01
			50% Mk	0,36	0,01	0,31	0,03	0,25	0,03
		1:12	0% Mk	0,36	0,02	0,27	0,02	-	-
			30% Mk	0,29	0,01	0,35	0,01	0,19	0,02
			50% Mk	0,29	0,02	0,36	0,03	0,19	0,01

**Quadro III.8 – Valores médios e desvios padrão de MVA em kg/m<sup>3</sup>**

[adaptado de BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013; GRILO, 2013]

Argamassa	Cura	Traço Ponderal	% Mk incorporado	28 dias		90 dias		180 dias	
				MVA	DP	MVA	DP	MVA	DP
Cal Hidráulica	Marítima	1:5	0% Mk	1787	9	1821	11	1903	8
			10% Mk	1735	11	1776	27	1855	17
			20% Mk	1733	22	1761	16	1838	3
	Húmida		0% Mk	1762	19	1801	9	1902	12
			10% Mk	1755	10	1763	15	1845	13
			20% Mk	1750	15	1772	7	1826	7
	Standard		0% Mk	1783	9	1802	26	1884	18
			10% Mk	1759	18	1780	7	1848	14
			20% Mk	1753	23	1761	10	1835	19
Cal Aérea	Húmida	1:4	0% Mk	-	-	-	-	1684	28
			30% Mk	-	-	-	-	1585	17
			50% Mk	-	-	-	-	1593	7
		1:8	0% Mk	-	-	-	-	1705	9
			30% Mk	-	-	-	-	1621	39
			50% Mk	-	-	-	-	1596	31
		1:12	0% Mk	-	-	-	-	1687	33
			30% Mk	-	-	-	-	1667	15
			50% Mk	-	-	-	-	1630	13

**Quadro III.9 – Valores médios e desvios padrão de  $P_{ab}$  em %**

[adaptado de BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013; GRILO, 2013]

Argamassa	Cura	Traço Ponderal	% Mk incorporado	28 dias		90 dias		180 dias	
				P <sub>ab</sub>	DP	P <sub>ab</sub>	DP	P <sub>ab</sub>	DP
Cal Hidráulica	Marítima	1:5	0	28,1	0,2	26,0	0,2	25,1	0,5
			0	28,3	0,2	27,6	1,0	26,2	0,6
			0	27,7	0,1	27,4	0,0	26,2	0,2
	Húmida		0	28,7	0,9	27,7	0,8	25,9	1,3
			0	27,9	0,8	27,3	0,6	26,7	0,6
			0	28,0	0,6	27,1	0,2	26,5	0,3
	Standard		0	27,9	0,7	27,4	1,1	25,7	0,5
			0	27,7	0,7	27,4	0,4	26,2	0,9
			0	27,1	0,2	27,7	0,4	26,5	0,5
Cal Aérea	Húmida	1:4	0	31,9	0,1	33,6	1,5	30,7	1,3
			0	35,6	0,2	33,5	0,8	34,3	0,9
			0	33,5	0,3	33,0	0,1	34,1	0,6
		1:8	0	30,5	0,3	23,3	0,4	25,4	1,6
			0	33,4	0,0	31,2	0,4	32,6	1,6
			0	32,0	0,8	30,3	0,4	31,8	1,3
		1:12	0	29,5	0,9	31,1	2,3	24,2	1,1
			0	32,8	0,3	35,7	0,5	31,9	0,4
			0	33,2	0,9	36,1	2,0	31,2	0,7

**Quadro III.9 – Valores das perdas de massa de cada argamassa em % (28 dias)**

[adaptado de BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013; GRILO, 2013]

Argamassa	Cura	Traço Ponderal	% Mk incorporado	nº de ciclos aos <b>28 dias</b>																			
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Cal Hidráulica	Marítima	1:5	0% Mk	0,26	0,65	1,74	1,82	2,33	2,70	1,63	1,92	1,89	2,28	2,36	0,71	0,03	-0,45	-34,07	-38,62	-53,04	-55,92	-63,36	-67,10
			10% Mk	0,11	0,49	2,58	2,87	3,93	3,84	1,50	-48,87	-52,58	-66,49	-67,43	-72,66	-75,98	-100,00	-	-	-	-	-	-
			20% Mk	0,27	0,46	2,91	3,13	3,25	3,83	1,60	2,43	1,95	-6,08	-69,63	-84,23	-89,58	-90,36	-100,00	-	-	-	-	-
	Húmida		0% Mk	0,15	0,57	2,14	2,50	2,83	3,52	1,67	2,09	2,00	2,54	2,41	1,14	-3,74	-46,71	-65,97	-66,86	-66,97	-72,56	-78,11	-78,27
			10% Mk	0,20	0,51	2,52	2,95	3,74	3,41	1,62	-28,01	-38,69	-69,84	-70,19	-71,62	-74,72	-79,56	-90,28	-90,99	-91,63	-100,00	-	-
			20% Mk	0,49	0,45	3,21	3,98	4,33	4,34	1,49	2,45	1,88	-15,36	-30,85	-44,03	-62,59	-79,37	-100,00	-	-	-	-	-
	Standard		0% Mk	0,16	0,54	1,50	1,64	2,49	2,47	1,50	1,85	1,77	2,08	2,02	1,51	1,42	1,37	1,04	-70,85	-88,51	-100,00	-	-
			10% Mk	0,16	0,50	2,75	3,27	3,80	3,77	1,43	-7,98	-39,85	-76,88	-78,58	-100,00	-	-	-	-	-	-	-	-
			20% Mk	0,20	0,47	2,79	3,26	3,22	3,38	1,58	1,84	1,95	0,30	-64,61	-69,00	-84,43	-84,99	-93,28	-100,00	-	-	-	
Cal Aérea	Húmida	1:4	0% Mk	8,82	7,15	6,24	5,19	3,29	0,80	-2,99	-11,05	-11,94	-18,71	-25,99	-29,67	-40,28	-45,72	-53,23	-54,92	-60,18	-65,65	-70,90	-76,06
			10% Mk	11,87	9,89	7,79	6,88	6,71	6,21	6,01	-11,04	-100,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			20% Mk	3,29	6,55	5,77	4,90	4,09	2,62	1,26	-0,48	-1,13	-1,57	-2,55	-4,80	-16,33	-21,73	-26,11	-26,21	-30,84	-37,77	-42,18	-46,57
		1:8	0% Mk	0,30	0,46	0,05	-	-	-	-3,81	-7,20	-11,58	-12,22	-18,29	-23,51	-27,71	-32,20	-36,98	-38,10	-40,03	-44,04	-48,00	-54,28
			10% Mk	0,27	0,74	0,83	1,22	0,79	0,22	-2,19	-4,89	-8,23	-12,03	-14,39	-17,38	-20,82	-25,50	-29,44	-29,92	-31,81	-35,57	-39,37	-44,21
			20% Mk	0,24	0,68	0,79	1,45	1,37	1,54	1,22	1,28	-2,30	-3,02	-4,06	-9,83	-10,74	-14,57	-17,62	-17,68	-20,43	-24,29	-28,52	-33,49
		1:12	0% Mk	0,31	0,93	-	-	-	-	-12,90	-18,18	-22,16	-26,16	-31,89	-36,89	-41,58	-45,41	-49,13	-50,10	-55,67	-61,39	-68,88	-81,29
			10% Mk	0,78	3,37	2,38	1,63	-	-	-7,17	-14,95	-17,45	-22,42	-28,24	-33,55	-37,55	-41,66	-45,44	-48,07	-52,71	-58,62	-64,58	-76,83
			20% Mk	1,00	4,80	3,09	2,12	1,23	0,44	-2,78	-9,90	-11,27	-13,88	-20,38	-24,20	-27,27	-31,21	-34,94	-36,83	-40,02	-44,97	-50,69	-55,68



**Quadro III.10 – Valores das perdas de massa de cada argamassa em % (90 dias)**

[adaptado de BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013; GRILO, 2013]

Argamassa	Cura	Traço Ponderal	% Mk incorporado	nº de ciclos aos 90 dias																			
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Cal Hidráulica	Marítima	1:5	0% Mk	0,74	0,87	1,23	1,56	1,11	1,25	1,54	1,09	0,42	-0,78	-0,86	-1,01	-1,20	-1,44	-1,40	-1,36	-1,56	-1,47	-1,31	-3,28
			10% Mk	0,95	1,29	1,73	1,96	1,27	1,35	1,79	1,33	0,80	-72,74	-85,05	-100,00	-	-	-	-	-	-	-	-
			20% Mk	1,29	1,61	1,78	1,59	1,12	1,39	-17,07	-16,91	-17,11	-18,99	-59,69	-86,86	-87,15	-87,17	-87,17	-100,00	-	-	-	-
	Húmida		0% Mk	0,73	1,20	2,24	2,79	1,34	1,56	3,48	1,98	1,34	0,33	1,04	0,53	0,51	-0,04	0,69	0,20	0,28	0,40	-9,84	-12,62
			10% Mk	1,21	2,12	2,15	2,42	1,36	1,60	-32,57	-35,31	-62,27	-74,05	-100,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			20% Mk	1,91	2,51	2,36	2,76	0,99	-15,77	-40,53	-45,47	-45,85	-48,30	-67,67	-71,16	-82,39	-92,77	-92,91	-100,00	-	-	-	-
	Standard		0% Mk	0,50	1,32	1,64	2,50	1,28	1,49	2,88	1,80	2,00	2,28	2,71	2,46	2,49	2,45	1,82	1,70	1,17	1,18	1,33	-0,93
			10% Mk	0,92	1,37	1,74	2,38	1,29	1,52	2,08	1,67	1,71	0,18	-22,64	-22,83	-24,11	-48,61	-54,84	-55,03	-64,68	-65,15	-65,21	-66,10
			20% Mk	1,63	2,18	2,08	2,48	1,55	1,76	2,50	2,15	3,76	1,56	-32,18	-36,05	-53,10	-80,08	-100,00	-	-	-	-	-
Cal Aérea	Húmida	1:4	0% Mk	9,82	10,20	2,27	0,68	-0,96	-2,50	-3,89	-10,32	-11,01	-15,04	-20,80	-22,25	-29,23	-32,40	-36,66	-38,68	-42,80	-47,65	-52,96	-58,91
			10% Mk	15,40	11,27	9,64	8,28	6,67	-73,65	-100,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			20% Mk	5,13	8,80	8,33	8,10	8,99	-16,14	-27,09	-100,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		1:8	0% Mk	0,34	0,49	-0,01	-0,17	2,87	-2,60	1,12	-5,85	-9,26	-10,95	-12,75	-17,92	-22,74	-25,41	-30,22	-31,41	-32,91	-36,36	-41,18	-47,36
			10% Mk	0,44	0,88	0,93	1,35	-1,16	-3,64	-68,51	-100,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			20% Mk	0,36	0,83	0,98	1,66	1,50	1,32	0,84	0,38	-2,74	-3,93	-4,86	-9,62	-12,14	-14,94	-33,38	-49,16	-54,78	-60,05	-71,17	-79,30
		1:12	0% Mk	0,31	0,89	-1,63	-1,87	-4,16	-5,87	-8,78	-12,84	-15,56	-19,98	-24,02	-28,87	-32,90	-35,86	-40,39	-41,93	-45,74	-50,37	-55,77	-62,31
			10% Mk	0,61	3,84	-1,71	-3,70	-37,39	-57,54	-64,99	-74,75	-83,83	-85,93	-88,12	-100,00	-	-	-	-	-	-	-	-
			20% Mk	6,12	8,36	5,19	3,65	3,08	2,74	-0,58	-7,82	-8,44	-12,87	-20,80	-22,10	-28,17	-30,64	-36,46	-38,79	-42,43	-48,49	-54,90	-60,71

**Quadro III.11 – Valores das perdas de massa de cada argamassa em % (180 dias)**

[adaptado de BANDEIRA, 2012; BRANCO, 2013]

Argamassa	Cura	Traço Ponderal	% Mk incorporado	nº de ciclos aos <b>180 dias</b>																				
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Cal Hidráulica	Marítima	1:5	0% Mk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			10% Mk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			20% Mk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Húmida		0% Mk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			10% Mk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			20% Mk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Standard		0% Mk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			10% Mk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			20% Mk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cal Aérea	Húmida	1:4	0% Mk	0,22	0,59	0,85	1,04	1,31	1,54	1,83	2,08	2,38	0,46	-12,35	-13,00	-13,19	-13,62	-13,55	-13,59	-15,65	-15,99	-16,44	-16,07	
			10% Mk	0,68	0,08	0,53	1,06	1,37	1,57	0,75	-24,88	-50,20	-76,93	-91,76	-100,00	-	-	-	-	-	-	-	-	
			20% Mk	-0,33	0,31	0,76	1,24	1,78	1,83	2,77	3,17	3,50	3,68	3,56	4,23	4,30	4,43	4,68	4,55	4,81	4,97	5,12	5,13	
		1:8	0% Mk	0,19	0,46	0,58	0,63	0,67	0,72	0,80	0,85	0,97	0,92	0,92	0,94	0,90	0,89	0,81	0,67	0,59	0,45	0,37	0,22	
			10% Mk	0,15	0,67	1,03	1,36	1,62	1,73	1,92	2,05	2,14	2,00	1,93	1,88	1,84	1,79	1,71	1,50	1,35	1,21	1,17	1,08	
			20% Mk	-0,06	0,47	0,83	1,28	1,67	1,79	2,31	2,53	2,79	2,82	2,81	3,04	3,11	3,20	3,32	3,19	3,23	3,27	3,35	3,37	
		1:12	0% Mk	0,12	0,34	0,38	0,37	0,34	0,27	0,17	-0,02	-0,11	-0,67	-0,88	-1,03	-1,32	-1,44	-1,74	-2,13	-2,29	-2,50	-2,72	-3,08	
			10% Mk	0,01	0,46	0,66	0,68	0,57	0,36	-0,12	-0,53	-1,22	-2,49	-4,31	-6,70	-12,70	-15,75	-20,53	-25,26	-34,21	-39,76	-42,69	-45,07	
			20% Mk	0,00	0,51	0,81	1,06	1,28	1,26	1,42	1,51	1,48	-2,38	-2,99	-3,31	-3,79	-4,21	-4,51	-5,02	-5,36	-5,69	-5,98	-6,27	

**Quadro III.12 – Valores das perdas de massa obtidas por ATG em % (Argamassas de cal hidráulica)**

Argamassa	Traço Ponderal	Cura	% Mk incorporado	Teor[Ca(OH) <sub>2</sub> ] <sub>rel.carb</sub> (%)			Teor[Ca(OH) <sub>2</sub> ] <sub>rel.poz</sub> (%)			Teor[Ca(OH) <sub>2</sub> ] <sub>rel.livre</sub> (%)			Teor[Ca(OH) <sub>2</sub> ] <sub>rel.hidr.NHL c/Mk</sub> (%)		
				28 d	90 d	180 d	28 d	90 d	180 d	28 d	90 d	180 d	28 d	90 d	180 d
Cal Hidráulica	1:5	Marítima	0% Mk	57	84	100	n/a			43	16	0	9	31	31
			10% Mk	48	77	100	29	23	0	24	0	0	12	41	31
			20% Mk	53	86	100	47	14	0	0	0	0	17	37	30
		Húmida	0% Mk	69	76	100	n/a			31	24	0	16	38	34
			10% Mk	33	75	72	34	25	28	32	0	0	24	51	48
			20% Mk	16	36	94	84	64	6	0	0	0	100	100	37
		Standard	0% Mk	77	86	100	n/a			23	14	0	0	38	19
			10% Mk	34	94	99	50	6	1	17	0	0	0	40	19
			20% Mk	27	82	98	73	18	2	0	0	0	0	46	19

**Quadro III.13 – Valores das perdas de massa obtidas por ATG em % (Argamassas de cal aérea)**

Argamassa	Traço Ponderal	Cura	% Mk incorporado	Teor[Ca(OH) <sub>2</sub> ] <sub>rel.carb</sub> (%)			Teor[Ca(OH) <sub>2</sub> ] <sub>rel.poz</sub> (%)			Teor[Ca(OH) <sub>2</sub> ] <sub>rel.livre</sub> (%)			Teor[Ca(OH) <sub>2</sub> ] <sub>rel.hidr.NHL c/Mk</sub> (%)		
				28 d	90 d	180 d	28 d	90 d	180 d	28 d	90 d	180 d	28 d	90 d	180 d
Cal Aérea	1:4	Húmida	0% Mk	15	82	91	n/a			85	18	9	n/a		
			30% Mk	16	23	69	56	49	31	28	28	0			
			50% Mk	27	25	61	55	75	39	18	0	0			
	1:8		0% Mk	78	93	100	n/a			22	7	0			
			30% Mk	31	66	81	38	24	19	31	10	0			
			50% Mk	36	48	52	33	52	48	31	0	0			
	1:12		0% Mk	54	83	100	n/a			46	17	0			
			30% Mk	37	59	89	43	27	11	20	14	0			
			50% Mk	47	47	55	53	53	45	0	0	0			
	1:8	Standard	0% Mk	72	84	84	n/a			28	16	16	n/a		
			30% Mk	49	73	100	51	27	0	0	0	0			
			50% Mk	32	64	58	68	36	42	0	0	0			
	1:12		0% Mk	78	86	86	n/a			22	14	14			
			30% Mk	62	72	88	38	28	12	0	0	0			
			50% Mk	67	70	83	33	30	17	0	0	0			
	1:8	Marítima	0% Mk	80	100	100	n/a			20	0	0			
			30% Mk	49	89	89	51	11	11	0	0	0			
			50% Mk	66	78	81	34	22	19	0	0	0			
	1:12		0% Mk	80	100	100	n/a			20	0	0			
			30% Mk	72	88	81	28	12	19	0	0	0			
			50% Mk	47	71	81	53	29	19	0	0	0			

---

## Anexo IV – Artigo apresentado no HMC13

### Influence of curing conditions in air lime-metakaolin blended mortars – A mineralogical and mechanical study

D. Cardoso<sup>1</sup>, A. Gameiro<sup>2</sup>, A. Santos Silva<sup>2</sup>, P. Faria<sup>1</sup>, R. Vieira<sup>1</sup>, R. Veiga<sup>2</sup>, A. Velosa<sup>3</sup>

*Department of Civil Engineering, NOVA University of Lisbon, 2829-516 Caparica, d.cardoso@campus.fct.unl.pt, paulina.faria@fct.unl.pt, vieirafct@gmail.com*

*National Laboratory of Civil Engineering, Av. do Brasil, 101, Lisbon, Portugal, agameiro@lnec.pt, ssilva@fct.unl.pt, rveiga@lnec.pt*

*Department of Civil Engineering, Geobiotec, University of Aveiro, Aveiro, avelosa@civil.ua.pt \**

#### Abstract

The need to formulate mortar compositions with adequate durability and compatibility is nowadays one of the major challenges in historical buildings repair. The incorporation of pozzolanic materials as addition or replacement of lime is viewed as a solution to these challenges regarding the increase in hardening time, mechanical strength, water resistance and durability. This paper includes part of an extensive work being developed in Portugal, which has the objective of developing and characterizing lime-metakaolin mortars for conservation purposes. This paper evaluates the influence of the curing conditions, namely medium and high relative humidity (HR), lab and outdoor exposition, and direct daily contact with potable or sea water. Two air lime mortars with volumetric proportion 1/3 of binder and aggregate, with 0 and 9% metakaolin (mass % replacement of air lime) were characterized up to one year of age. The mortars evolution with curing was followed by XRD, TG-DTA, tensile and compressive strength tests. The humid and urban curing revealed the best results in terms of the pozzolanic reaction, occurring mostly at lower curing times (28 days), although carbonation reaction is dominant throughout all ages up to 1 year.

**Keywords:** air lime, metakaolin, repair mortar, curing condition, hardening reaction

#### 1. Introduction

Mainly due to aging but often due to inadequate choice of the employed building materials, used in previous restoration interventions, masonry walls of historic buildings have become deteriorated. An adequate choice of repair mortars is thus critical to get through with a well succeeded restoration process. Compatibility has to be

desirably reached between the original components of the masonry and new repair mortar. Thus, several aspects must be similar to the ancient ones, namely in terms of chemical, physical, structural and mechanical properties (Degryse et al. 2002, Elert et al. 2002, Hansen et al. 2007).

The use of air lime as binder in mortars involves well-known inconveniences, such as slow setting, long carbonation times and low mechanical strength. Nowadays, the addition of pozzolanic additions to air lime mortars is recommended because they confer good properties in the early age, higher values of mechanical strength, good cohesion between binders and aggregates and durability (Arrizi et al. 2012, Velosa et al. 2001, Charola et al. 2005).

This paper deals with the study of the influence of a high reactive aluminosilicate pozzolan, metakaolin (Mk), which is formed by the dehydroxilation of kaolinite at  $\sim 650\text{-}800^\circ\text{C}$ . Different curing conditions are evaluated due to its importance on the mechanical properties. Several physical and chemical tests, namely flexural and compressive strength, X-ray diffraction analysis (XRD) and simultaneously thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), were conducted evaluating the evolution of the lime-Mk mortars' characteristics and composition in respect to time.

## **2. Experimental and methods**

### *2.1 Materials and mortar preparation*

Mortars were prepared by mixing a Portuguese commercial hydrated air lime powder EN 459-1 CL90 (Lusical H100 – designated by L) and a mixture of three different graded washed siliceous river sands as aggregate, with volumetric ratios of 1:3 (binder/aggregate). The lime binder was maintained or replaced by 9% wt. of commercial metakaolin (Argical M1200S – designated by Mk). Mix designs of the different mortars are given in table 1.

The procedure regarding the mixing process was the same for these two mortars. The dry constituents were manually homogenised and placed in the mechanical mortar mixer container. Water was added in the first seconds of mixing to achieve consistency for an adequate workability. The mixing went on for 150 seconds and another 30 seconds at low speed. The flow table consistency was determined based on EN 1015-3 and flow values of  $150 \pm 10$  mm for all the mortars were obtained. The water/binder ratio was 2.6 for air lime mortars and 2.8 for air lime-Mk blended mortars.

After mechanical mixing and compaction, specimens were moulded in metallic prismatic moulds of  $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$  and conditioned inside polyethylene bags during 6 days for initial curing with high RH. The mortars without Mk were not yet hardened enough to be demoulded and had to be kept for two more days outside the polyethylene bags to be demoulded. That situation clearly showed the difference on hardening of pure air lime mortars in comparison with air lime-Mk mortars. After removing the mortar samples from the moulds, they were maintained in different curing conditions and characterized at ages from 28 days up to 1 year. The six different curing conditions were named (i) H – humid curing (laboratory  $90 \pm 5\%$  RH and  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ ), (ii) S - standard curing (laboratory  $65 \pm 5\%$  RH and  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ ), (iii) U - urban curing (natural ambient exposure at LNEC near a busy road in Lisbon), (iv) M - maritime curing (natural ambient exposure not far from the coast at Nova University of Lisbon in Caparica), (v) PWS – potable water spray at standard curing, at standard condition ( $65\%$  RH and

20±3°C) plus daily spraying with potable water and (vi) MWS – maritime water spray at standard curing (65% RH and 20±3°C), at standard curing plus daily spraying with sea water. The mortar mixes identification, curing type, volumetric and weight ratios and percentage of lime weight substitution by Mk are shown in Table 1.

Table 1: Curing type, mortar mixes, binder/aggregate (b/a) ratios and Mk replacement content.

Curing type	Mortar identification	b/a Volume	b/a Weight	Mk (wt. %)
Humid	H1	1/3.1	1/12.1	0
	H2	1/3.4	1/14	9
Standard	St1	1/3.1	1/12.1	0
	St2	1/3.4	1/14	9
Urban	U1	1/3.1	1/12.1	0
	U2	1/3.4	1/14	9
Maritime	M1	1/3.1	1/12.1	0
	M2	1/3.4	1/14	9
Potable water spray	PWS1	1/3.1	1/12.1	0
	PWS2	1/3.4	1/14	9
Maritime water spray	MWS1	1/3.1	1/12.1	0
	MWS2	1/3.4	1/14	9

During the first two weeks of unprotected exposure outside extreme conditions occurred: a week of high temperatures (around 30°C) followed by a week of hard hailstorms. Some of the mortars in curing conditions M and U became damaged and maybe its hardening process was jeopardised. The damage was mainly the destruction of the exposed surface of the samples, reducing their section.

## 2.2 Flexural and compressive strength tests

Flexural and compressive strength tests were held following the EN 1015-11 standard. Three samples of each mortar/curing were tested at each age by a three points bedding flexural test with a 2 kN load cell in a Zwick equipment. The half samples from the flexural test were tested for compression with a 50 kN load cell.

## 2.3 X-ray diffraction analysis

The samples for XRD analysis, from integral parts resulting from the compressive test, were dried and sieved in order to enrich the mortar binder fraction. These samples were afterwards ground to particle size < 106µm. X-ray diffractograms were obtained on a Philips PW3710 X-ray diffractometer, with 35 kV and 45 mA, using Fe-filtered CoK $\alpha$  radiation of wavelength  $\lambda=1.7903$  Å. Diffractograms were recorded from 3-74 °2 $\theta$ , in 0.05 °2 $\theta$  increments with 1 second per increment, in effect 0.05 °2 $\theta$ s<sup>-1</sup>.

## 2.4 Thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA)

The mortars to be analysed by simultaneous thermal analysis (STA) were dried and ground to particle size < 106µm. The STA analysis was performed in a SETARAM TG-DTA analyser, under argon atmosphere, with heating rate of 10°C/min, from room temperature up to 1000°C. Free portlandite content in the samples was determined from the mass loss in the range of 380 – 500°C, corresponding to portlandite dehydroxilation. The CO<sub>2</sub> content present in the samples was attained in the mass loss range of 500 – 850°C, which allows knowing its calcite content.

The TG curves were supported by the dTG curves, since the beginning and end of the mass losses are more perceptible.

### 3. Results

#### 3.1 Flexural and compressive strength

The results obtained with pure lime and with lime-Mk mortars at each curing condition and age are presented in Figure 1. According to the reported results, among pure lime mortars, curing with sea water spray presented the higher strength, particularly at 90 days of age. Among the lime-Mk mortars, the higher results were not so clearly identified by mortars, curing and ages. Pure lime mortars have much higher mechanical behaviour than 9% Mk mortars. In fact air lime-Mk mortars present almost 80% less flexural and compressive strengths. Maritime air spray was the curing condition that led to the higher values for air lime mortar, while for 9% Mk the humid and the potable water spray led to the higher results. Air lime mortar with humid curing is not the mortar with the highest strength values, though it is the only one where both flexural and compressive strength values still increases at ages up to 1 year. For the other mortar/curing conditions often a decrease occurs from 90 days to 1 year of age.

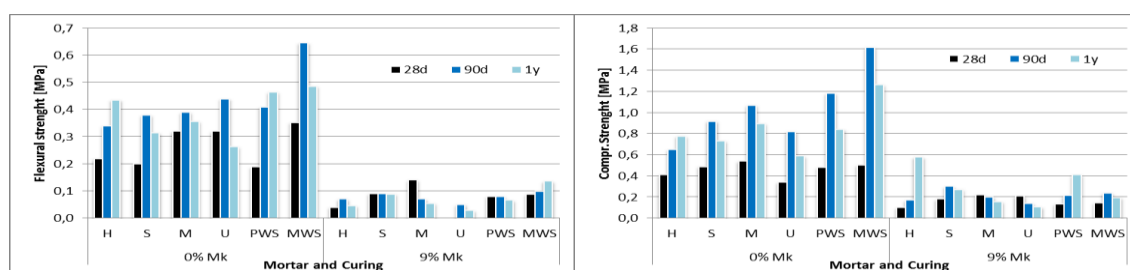


Figure 1: Flexural and compressive resistances at ages of 28, 90 days and 1 year of air lime and air lime-Mk mortars at different curing conditions.

#### 3.2 X-ray diffraction

The XRD patterns of the formulated mortars are presented in figures 2 a) and b), which show the main hydrated phases up to 1 year of curing. The 9% Mk mortar of maritime curing condition at 1 year of ageing is not present because the test samples were destroyed by the weather. As expected, the main hydrated phases formed on mortars without Mk are portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) and calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), while the hydrated phases obtained in 9% Mk mortars are monocarboaluminate ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ), calcium aluminate hydrated ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ ) and hydrocalumite ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_{6.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). The presence of calcite is verified, which increases with curing time, also the presence of quartz and feldspar is verified since they are constituents of the siliceous sand used in the mortars formulation.

Comparing Figure 2 a) and b), mortars prepared with Mk present a steep decrease in the portlandite content with ageing, which is explained by the consumption of portlandite towards the pozzolanic reaction, as well as for the carbonation reaction. The introduction of Mk seems to delay the carbonation reaction at 28 days, but it increases with ageing in all mortars.

Monocarboaluminate, as described by Arizzi and Cultrone (2012), derives from the reaction between the reactive alumina of Mk and the free portlandite found in the mortars in the presence of  $\text{CO}_3$ . This mineral occurs in earlier ages (28d) and shows to be very unstable, which may turn into calcium aluminate hydrated or hydrocalumite at older ages (figure 3). This unstable behaviour could be attributed, as described by Silva and Glasser (1993), to the reduction of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{OH}^-$  ions of the pore solution.



Nevertheless, minor phases were also observed, such as vaterite, aragonite (only in 9% Mk mortar, in Standard cure) and halite, which was expected in maritime water spray cure.

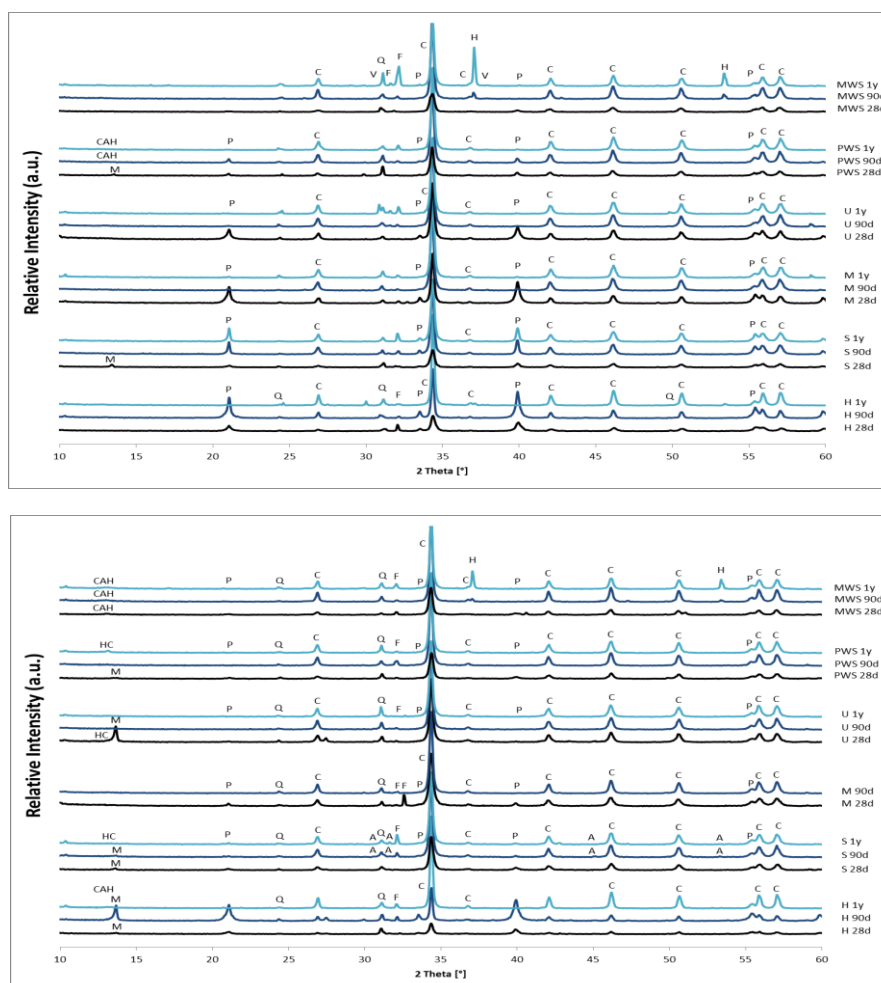


Figure 2: XRD patterns of mortars with a binder/aggregate 1/3 ratio and (a) 0% Mk or (b) 9% Mk (28 days vs. 90 days vs. 1 year of curing); M – Monocarboaluminate ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ); CAH – Calcium aluminum hydrate ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ ); HC – Hydrocalumite ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_{6.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); P – Portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); C – Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ); Q – Quartz ( $\text{SiO}_2$ ); F – Feldspar ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); V – Vaterite ( $\text{CaCO}_3$ ); A – Aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ); H – Halite ( $\text{NaCl}$ ).

### 3.3 Thermal analysis

Figures 3 a) and b) show the DTA charts for the mortars under analysis, which presents 3 main endothermic peaks at the following temperature ranges:  $\sim 105 - 240^\circ\text{C}$ ,  $\sim 460^\circ\text{C}$ ,  $\sim 750^\circ\text{C}$ , corresponding to the pozzolanic product dehydroxilation, the portlandite dehydroxilation and the carbonates decarboxylation regions, respectively.

Analysing the figures, several aspects can be withdrawn, such as the carbonation reaction which is delayed at 28 days of curing with Mk and it increases with curing time for all mortars. The content of portlandite should also be highlighted; in fact it is viewed to decrease with ageing and with the presence of Mk, except in the case of humid curing condition with 9% Mk, where portlandite presence is remarkable at the age of 28 days.

As expected the endothermic pozzolanic dehydration peaks are more present for 9% Mk mortars.

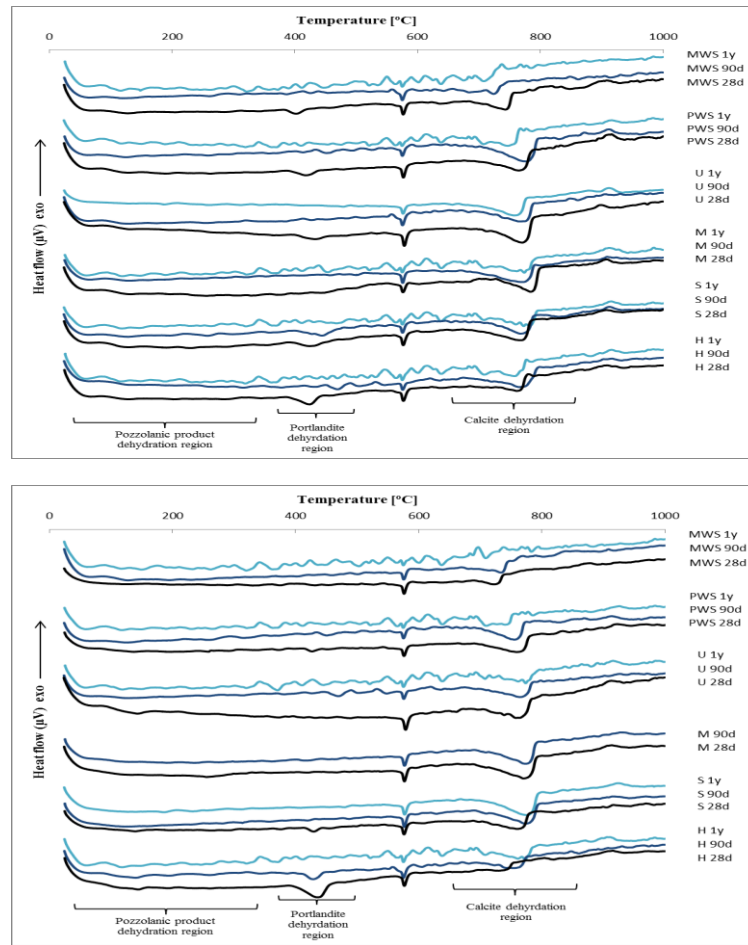


Figure 3: DTA results of 1/3 (binder/aggregate) mortar ratio with (a) 0% Mk and (b) 9% Mk.

### 3.3.1 Mass losses

To study the evolution of the pozzolanic versus the carbonation reaction, determination of consumed lime content was calculated according to equation 1, respectively:

i)  $CH_{poz}(\text{lime consumed in the pozzolanic reaction}) = CH_{th} - (CH_f + CH_{carb})$  [Equation 1]

- $CH_{th}$  - the amount of lime used in %
- $CH_f$  - free portlandite content obtained by Equation 1.1
- $CH_{carb}$  - lime carbonated obtained by Equation 1.2

ii)  $CH_f(\text{free portlandite content}) = ML_{(350-500^\circ C)} \times MM_{CH} / MM_{H_2O}$  [Equation 1.1.]

- $ML_{(350-500^\circ C)}$  - mass loss attributed to portlandite dehydration in the temperature range 350-500°C.
- $MM_{CH}$  - molar mass of portlandite
- $MM_{H_2O}$  - the molar mass of water

(iii)  $CH_{carb}(\text{carbonated portlandite content}) = (ML_{(500-850^\circ C)} \times MM_{CaCO_3}) / (MM_{CO_2})$  [Equation 1.2]

- $ML_{(500-850^\circ C)}$  -  $CO_2$  mass loss in the temperature range 500-850°C, corresponding to calcite decarboxylation.
- $MM_{CaCO_3}$  - the molar mass of calcite,
- $MM_{CO_2}$  - the molar mass of carbon dioxide.

The evolution of the lime consumption in terms of the pozzolanic reaction versus the carbonation reaction is illustrated in figure 4.

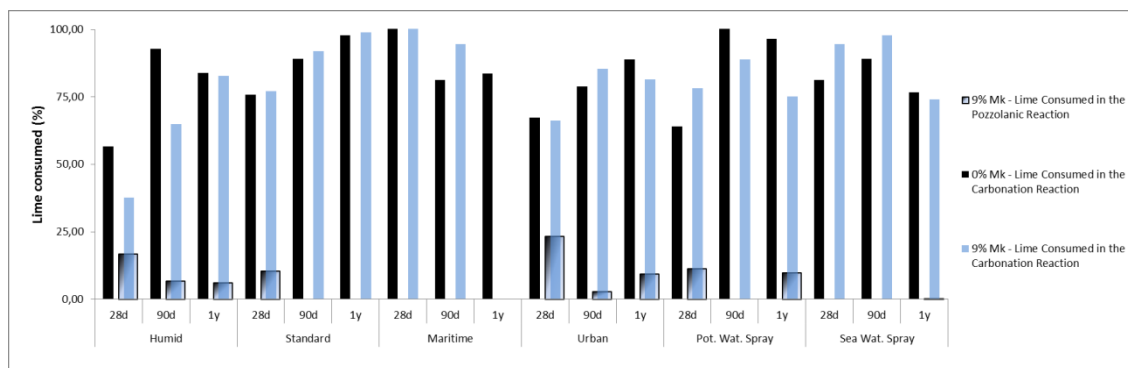


Figure 4: Comparison between the pozzolanic reaction and carbonation reaction in 1/3 (binder/aggregate) mortar ratio with 9% Mk.

Carbonation reaction dominates in all mortars and ageing promotes its increase. Moreover, pozzolanic reaction is weak and mainly evident at 28 days, decreasing with ageing. This result could be related to the instability of the calcium aluminate hydrated compounds formed as shown by XRD analysis (figure 2 b). Humid and urban curing seemed to be the ones where pozzolanic reaction has better results.

#### 4. Conclusions

According to the XRD results the main hydrated phases formed in these air lime-Mk blended mortars are monocarboaluminate, hydrocalumite, calcium aluminate hydrate and portlandite, which are chemically compatible with old renders and masonries. In the meantime, TG-DTA results showed that humid and urban curing revealed the best results in terms of the pozzolanic reaction, occurring mostly at lower curing times (28 days), although carbonation reaction is dominant throughout all ages up to 1 year.

Regarding mechanical behaviour, all the examined air lime-Mk mortars present nearly less 80% flexural and compressive strengths than pure lime mortars. Nevertheless, monocarboaluminate, hydrocalumite and calcium aluminate hydrate seemed to offer better mechanical behaviour amongst these mortars. Recent studies showed that air lime-Mk mortars with a higher binder ratio, for example 1/1 or 1/2 binder/aggregate mortar ratios and 30 or 50% Mk (mass% replacement of air lime) at humid curing conditions, have much higher mechanical strength (Gameiro 2013). In the mortars the formation of calcium-silicate hydrates, like stratlingite, can justify the results. From the results it seems that too low amounts of lime replacement by Mk can have a beneficial effect on initial hardening period but can lead to mortars with reduced strength and that the curing conditions for in situ application should be taken into account.

#### Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) for the financial support under projects METACAL (PTDC/ECM/100431/2008) and LIMECONTECH (PTDC/ECM/100423/2008), the

companies Imerys and Lusical for the supply of metakaolin and lime, and to R. Massena, N. Felgueiras and S. Robalo for the experimental contribution.

## References

- Arizzi, A., Cultrone, G. (2012) Aerial lime based-mortars blended with a pozzolanic additive and different admixtures: A mineralogical, textural and physical-mechanical study, *Construction and Building Materials*, 31, 135-143
- Charola, A.E., Faria-Rodrigues, P., McGhie, A.R., Henriques, F.A. (2005) Pozzolanic components in lime mortars: correlating behaviour, composition and microstructure, *Restoration of Buildings and Monuments*, 11 (2), 111-118
- Degryse, P., Elsen, J., Waelkens, M. (2002) Study of ancient mortars from Sagalassos (Turkey) in view of their conservation, *Cement and Concrete Research*, 21, 1457-1463
- Elert, K., Rodriguez-Navarro, C., Pardo, E., Hansen, E., Cazalla, O. (2002) Lime mortars for the conservation of historic buildings, *Studies in Conservation*, 47, 62-75
- Gameiro, A., Santos-Silva, A., Faria, P., Branco, T., Veiga, R., Velosa, A. (2013) Physical and chemical assessment of air lime-metakaolin mortars: Influence of binder:aggregate ratio, *Cement Concrete Composites* (accept for publication)
- Hansen, E., Van Balen, K., Rodriguez-Navarro, C. (2005) Variations in high-calcium lime putty and mortar properties resulting from the use of freshly-slaked quicklime and commercial dry hydrate lime, *Proceedings of International Building Lime Symposium, National Lime Association, Orlando, Florida*, 1-11
- Silva, P. S. and Glasser, F. P., (1993), Phase Relations in the System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  - Relevant To MK-Calcium Hydroxide Hydration, *Cement and Concrete Research* 23 (3), 627-639
- Velosa, A., Veiga, M. R. (2001) The use of pozzolans as additives in lime mortars for employment in building rehabilitation, *Proceedings of the International Seminar "Historical Constructions 2001"* Guimarães, Minho University, 373-380